LEHRBRIEFE FÜR DAS FERNSTUDIUM
HERAUSGEGEBEN
VON DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN

ELEKTROPHYSIK

(THEORETISCHE ELEKTROTECHNIK)

8. LEHRBRIEF · Unveränderter Nachdruck

II. AUSGABE

VEB VERLAG TECHNIK BERLIN

9083 II/8

ELEKTROPHYSIK

(THEORETISCHE ELEKTROTECHNIK)

8. LEHRBRIEF · Unveränderter Nachdruck 1969

II. AUSGABE

Nach der Vorlesung
von Prof. Dr. phil. (em.) Georg Mierdel

verfaßt für das Fernstudium
von Dr.-Ing. Edgar Drechsler

VEB VERLAG TECHNIK BERLIN · 1969

VT-Bestell-Nr. 9 083 II/8 · Auflage 2700 Expl. · Veröffentlicht unter Ag 628/320/69/DDR
Verfaßt für das Direktorat für Weiterbildung der Technischen Universität Dresden · Herausgegeben im Auftrag des Ministeriums für das Hoch- und Fachschulwesen der Deutschen Demokratischen Republik von der Technischen Universität Dresden · Verlag: VEB Verlag Technik, 102 Berlin
Im Offsetdruck hergestellt von dem VEB Druckerei „Thomas Müntzer", 582 Bad Langensalza

Hauptteil C: Die physikalischen Grundlagen der Elektrotechnik

[49] Einführung (Programm). Gegenstand des Hauptteiles C ist die Elektrophysik. Beobachtete und angewendete elektrische und magnetische Erscheinungen werden durch Zurückführung auf bewährte physikalische Erkenntnisse (Aufbau der Atome, Molekeln und Materie, Erscheinungsformen der Materie) erklärt. Wir müssen uns daher zunächst mit den Grundlagen der Atomtheorie und im Anschluß daran mit dem Aufbau von gasförmigen, flüssigen und festen Körpern beschäftigen. Erst dann werden wir das elektrische und magnetische Verhalten materieller Körper, die verschiedenen Arten elektrischer Leitfähigkeit und das Verhalten der Materie in dielektrischer und magnetischer Hinsicht besprechen können.

1. Kapitel: Aufbau der Atome und Molekeln

[50] Die Bausteine der Atome. Man unterscheidet drei Grundbausteine (Elementarteilchen):

1. Träger der positiven Ladung: Proton (p)
2. Träger der negativen Ladung: Elektron (e)
3. ungeladene Teilchen: Neutron (n)

Die Physik kennt zwar noch weitere Elementarteilchen [1], jedoch sind diese im allgemeinen nur kurzlebig und spielen im Bau von stabilen Gebilden keine Rolle.
Zur Kennzeichnung der Bausteine genügen zwei Angaben, nämlich Ladung und Masse. Die Masse eines Teilchens wird häufig auf die Masse eines Sauerstoffatoms (= 16,000) bezogen und relativ als Atomgewicht oder Massenzahl angegeben. Die relativen Massen der Teilchen lassen sich mit Hilfe des Massenspektrographen, dessen Meßgenauigkeit noch unterhalb von einem Promille liegt, sehr gut bestimmen. Für die oben genannten drei Grundbausteine gelten die Angaben nach Tafel 1.

---

1) Positronen, Mesonen, Hyperonen, Hyperfragmente, Antiprotonen

Tafel 1

Kennzeichnung der wichtigsten Elementarteilchen

Grundbaustein (Kurzbezeichnung)	Ladung q	Masse m [1]	Massenzahl A
	$[As]$	$[kg]$ bzw. $\left[\frac{Ws^3}{m^2}\right]$	
p	$+e = +1{,}60 \cdot 10^{-19}$	$1{,}673 \cdot 10^{-27}$	1,00721
e	$-e = -1{,}60 \cdot 10^{-19}$	$0{,}911 \cdot 10^{-30}$	0,00055
n	0	$1{,}675 \cdot 10^{-27}$	1,00895

[51] Der Atomkern

1. Der Kernaufbau: Durch die Beobachtung elektrolytischer Vorgänge (elektrolytische Dissoziation) erkannte man schon vor geraumer Zeit, daß Atome aus elektrisch geladenen Teilchen aufgebaut sind.

Einen Einblick in die Art des Aufbaues, namentlich der Geometrie des Atoms, sowie der Größe und Abstände der elementaren Bausteine haben aber erst die Ende des 19. Jahrhunderts begonnenen Versuche von Rutherford und seiner Schule gebracht. Er beobachtete die Streuung von schnellen Korpuskeln (radioaktive α-Strahlen) in Materie und gelangte zu der überraschenden Feststellung, daß für α-Teilchen eine sehr große Durchlässigkeit besteht, die Materie im Atom also nur spärlich verteilt ist. Die quantitative Formulierung dieser Feststellung lautet:

> Die Masse des Atoms ist im wesentlichen auf eine Kugel vom Radius $R \approx 5 \cdot 10^{-15}$m, den sogenannten Atomkern konzentriert.

Der Atomkern ist der Sitz der positiven Ladung. Spätere Untersuchungen ließen erkennen, daß der Kernradius nach

$$R \sim \sqrt[3]{\text{Atomgewicht}}$$

ansteigt. Das Volumen des Kernes steigt also mit seiner Masse proportional an. Daraus folgt aber wiederum, daß die Dichte der Kernsubstanz konstant sein muß. In der Tat findet sich für die

1) Im allgemeinen ist die Masse von der Geschwindigkeit abhängig.

relative Dichte ein Mittelwert von

$$\delta = 7 \cdot 10^{14}$$

Das ist eine im Verhältnis zu bekannten relativen Dichtewerten unfaßbar hohe Zahl [1]. Es müssen demnach außerordentlich große Kräfte im Atomkern wirksam sein, um diese hohe Konzentration von Materie herzustellen und diese dazu noch gegen die Abstoßungskräfte der positiven Kernladung aufrecht zu erhalten. Beobachtungen an Röntgenspektren ermöglichten zuerst eine Aussage über die Größe der Kernladung. Danach gilt das folgende, einfache Gesetz:

> Die Zahl P der positiven Elementarquanten (Protonen) ist gleich der Ordnungszahl Z im Periodensystem der Elemente, also
>
> $$P = Z$$

Mit Hilfe des Periodensystems ergibt sich also folgende Aufstellung (Tafel 2):

Tafel 2

Zur Ermittlung der Protonenzahl aus dem Periodensystem

Element (Kurzzeichen)	H	He	Li	Be	N	Na	U	Cf
Zahl der Protonen im Atomkern P = Z	1	2	3	4	7	11	92	98
Atomgewicht (relativ) A	1,008	4,003	6,940	9,013 ...	14,008 ...	22,997 ...	238,07 ...	246

Die gesamte Kernladung Q_k berechnet sich dann einfach zu

$$Q_k = Z \cdot q$$

Da ein stabiles Atom insgesamt elektrisch neutral ist, muß die positive Kernladung durch eine gleichgroße Elektronenladung neu-

1) Die relative Dichte von Wasser ist $\delta = 1$, von Platin $\delta = 22$

tralisiert werden. Das heißt, wenn E die Zahl der Elektronen bezeichnet, gilt E = P = Z. Diese Elektronen gehören jedoch nicht dem Kern an, sondern bilden eine um diesen im dynamischen Gleichgewicht schwebende Wolke (Elektronenhülle). Das Ganze hat Ähnlichkeit mit einem Sonnensystem, wenn man sich die Sonne als Kern und die Elektronen als Planeten vorstellt.
Ein Blick auf Tafel 2 zeigt ferner, daß das Atomgewicht A stets größer ist als die Ordnungszahl (Z). Es müssen folglich noch neutrale Teilchen im Atomkern angenommen werden, die seine Masse ausfüllen. Diese Teilchen sind die Neutronen.
Da die Anzahl der Protonen stets gleich der Ordnungszahl ist, läßt sich die relative Zusammensetzung des Kernes aus Protonen und Neutronen einfach wie folgt berechnen:

Die Zahl N der Neutronen ist gleich der Differenz zwischen dem Atomgewicht A und der Ordnungszahl Z, also

$$N = A - Z$$

Damit kann für jedes Element die Zusammensetzung des Atomkernes leicht angegeben werden.
So gilt beispielsweise laut Tafel 2 für Natrium

$$Z = 11 , \qquad A \approx 23$$

Danach muß also der Na-Kern

$$P = Z = 11$$

Protonen und

$$N = 23 - 11 = 12$$

Neutronen beherbergen. Die Elektronenmasse der Hülle kann dabei wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt werden, ebenso der geringe Massenunterschied zwischen Proton und Neutron (vgl. Tafel 1).
2. Das Bohrsche Modell für das Wasserstoffatom: Der Zusammenhalt von Kern und Elektronen wird durch die elektrostatische Anziehung zwischen dem positiven Kern und den negativen Elektronen bewirkt. Infolge dieser Anziehung sollten aber die Elektronen in den Kern hineingezogen werden. Es muß daher noch eine weitere Kraft im Atom vorhanden sein, die der Anziehung entgegenwirkt und die Elektronen im Abstand von etwa 10^{-8}cm vom Kern hält. Am einfachsten erscheint die Annahme, daß diese Kraft durch eine Kreisbe-

wegung der Elektronen geliefert wird. Dadurch entsteht eine Zentrifugalkraft, die vom Kern weg gerichtet ist und der elektrostatischen Anziehung das Gleichgewicht hält (Bild 232). Beide Kräfte müssen gleich groß sein, woraus sich die Beziehung

$$\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m v^2}{r} \qquad (545)$$

ergibt, wenn v die Geschwindigkeit der Bewegung und r den Radius der Bahn darstellt. Die Bahnen der Elektronen werden also im allgemeinen Fall Ellipsen sein, und die Bewegung wird durch die gleichen Gesetze [1] beherrscht, die für die Planetenbewegung gelten, da das Kraftgesetz der Gravitation und der elektrostatischen Anziehung formal das gleiche ist. Den einfachsten Fall stellt offenbar das H-Atom dar, dessen einziges Elektron um einen Kern der Ladung e kreist (vgl. Übungsaufgabe 1).

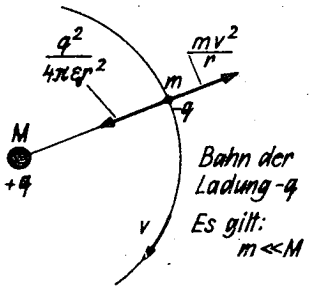


Bild 232
Kräftegleichgewicht nach N. Bohr

Aus der Bewegung der Elektronen ergibt sich nun aber eine weitere Schwierigkeit. Es handelt sich nämlich bei dieser Bewegung um eine periodische Bewegung des Elektrons. Eine periodisch bewegte Ladung gibt aber Anlaß zu einer Strahlung, durch die das System Kern plus Elektron dauernd Energie verliert. Das bedeutet, daß infolge dieses Energieverlustes eine dauernde Geschwindigkeitsminderung der Elektronen eintreten muß, die das Elektron in den Kern stürzen lassen würde. Die klassische Physik gibt keine Lösung des Problems. An dieser Stelle nahm Niels Bohr, auf den die obigen Gedanken zurückgehen, die völlig neuartige Plancksche Quantenhypothese zu Hilfe, indem er postulierte, daß es gewisse Zustände des Atoms gibt, die stationär sind, d.h. keine Energie durch Strahlung verlieren.

Die ursprünglich von Bohr aufgestellte sogenannte „Quantenbedingung" läßt sich mit Hilfe der viel später durch De Broglie postulierten Wellennatur des Elektrons recht anschaulich begründen: Dadurch, daß man dem Elektron Welleneigenschaften

1) Keplersche Gesetze

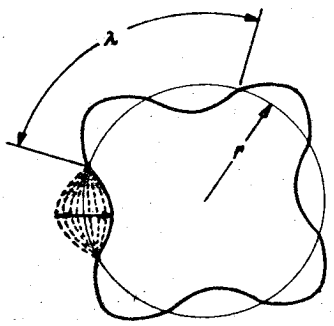


Bild 233
Zur Quantelungsregel für Kreisbahnen

beilegt [1], wird eine einfache Beziehung zwischen Wellenlänge λ und Länge der geschlossenen Bahn im Atom - also im einfachsten Falle Kreisumfang $2\pi r$ - nahegelegt. Es muß nämlich die Bahnlänge ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge betragen. Nur so entsteht längs der Bahn eine stehende Welle, die ohne Phasensprung in sich selbst geschlossen ist (Bild 233). Da die De-Broglie-Wellenlänge des Elektrons durch

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

gegeben ist ($h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{Ws}^2$ ist das Plancksche Wirkungsquantum), lautet also die Quantenbedingung

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi r}{n}\,, \quad \text{wo} \quad n = 1,2,3 \ldots \text{ ist.} \tag{546}$$

Aus der mechanisch möglichen Schar der Elektronenbahnen wird durch Anwendung der Quantenbedingung eine diskrete Reihe ausgesondert, die den stationär, d.h. ohne Strahlungsaussendung umlaufenden Elektronen zukommen. Für die Radien dieser ausgesonderten Bahnen ergibt sich aus Gl. (545) und (546) der Ausdruck

$$r_n = \frac{\varepsilon_o h^2}{\pi\, mq^2}\, n^2$$

Der kleinste Wert für n ($n = 1$) führt zur Grund- oder Normalbahn des unangeregten Atoms, und $n = \infty$ entspricht der vollkommenen Entfernung des Elektrons, d.h. der Ionisation des Atoms.

3. Die Isotopie: Nach der unter [51] 1. angeführten, durch ihre Einfachheit bestechenden Kerntheorie müßte man erwarten, daß alle Elemente sehr angenähert ganzzahlige Atomgewichte haben. Ein Blick auf das Periodensystem der Elemente zeigt aber sofort, daß dies durchaus nicht der Fall ist. So weist z.B. Chlor ($Z = 17$) ein Atomgewicht von $A = 35{,}457$ oder Magnesium ($Z = 12$) ein solches von $A = 24{,}32$ auf. Der Grund hierfür ist, daß fast

1) Auf die Dualismus"Korpuskel-Welle"werden wir später noch eingehen.

alle chemischen Elemente nicht einheitlich aufgebaut sind, sondern Atome gleicher Ordnungszahl (Kernladung), aber verschiedener Masse (Atomgewicht) enthalten [1]. Man bezeichnet diese Abarten der Grundstoffe als Isotope. Fast jeder Grundstoff stellt eine Mischung von oft zahlreichen Isotopen dar, die wegen ihrer gleichen Elektronenzahl und Hüllenstruktur nicht durch chemische Mittel getrennt werden können. Eine Trennung ist jedoch mit modernen Mitteln der Massenanalyse möglich. Wir nennen z.B. den Massenspektrographen, bei dem eine Trennung der Isotope durch die je nach der Masse verschieden starke Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern erfolgt. Dank dieser Massenspektrogramme existiert eine umfangreiche Liste aller Isotope, z.B. sind im natürlichen Chlor (Z = 17) zwei Isotope mit den Atomgewichten

$$A_1 = 35{,}00 \longrightarrow N = A - Z = 18$$
$$A_2 = 37{,}00 \longrightarrow N = \ldots = 20$$

etwa im Verhältnis 3 : 1 gemischt, woraus die vom Chemiker gemessene Massenzahl

$$A = 35{,}457$$

resultiert. Ein Element mit wesentlich mehr Isotopen ist Kalzium (Z = 20). Die Isotope

A :	40	42	43	44	46	und	48
N :	20	22	23	24	26	und	28

sind dort so gemischt, daß infolge einer 97%igen Häufigkeit des Isotopes 1 eine Massenzahl nahe bei 40, nämlich

$$A = 40{,}08$$

zustande kommt. Im Jahre 1935 entdeckte Urey, daß auch im Wasserstoff ein schwereres Isotop, das sogenannte Deuterium (H_1^2) enthalten ist. Später fand man als drittes Wasserstoff-Isotop das Triterium (H_1^3).

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen natürlichen Isotopen lassen sich auch künstliche Isotope herstellen, wenn man dem Kern durch Beschuß mit schnellen Teilchen (z.B. Protonen, Deuteronen oder Neutronen) Energie zuführt. Dies geschieht entweder

1) Eine der wenigen Ausnahmen bildet z.B. Sauerstoff mit A = 16, Z = 8

in Beschleunigern oder mit wesentlich größerem Wirkungsgrad in Reaktoren (Atommeilern). Künstliche Isotope sind infolge ihrer Radioaktivität zumeist unbeständig, worauf ihre große technische Bedeutung beruht. Eines der technisch wichtigsten Isotope ist das „Kobalt 60", das nach der Reaktionsgleichung

$$^{59}_{27}\mathrm{Co} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{60}_{27}\mathrm{Co} \quad ^{1)}$$

entsteht. Die Halbwertszeit des Kobaltisotopes beträgt 5 Jahre. Es gibt γ-Strahlen von sehr großer Härte ab und findet Anwendung bei der Materialprüfung von Metallteilen, bei der Messung des Flüssigkeitsstandes in abgeschlossenen Behältern - z.B. in Hochöfen -, bei der Krebsbehandlung oder bei künstlichen Wachstumsveränderungen in der Landwirtschaft. Man arbeitet mit Strahlungsquellen, die eine Strahlungsintensität wie 10 kg Radium erreichen.

[52] Die Elektronenhülle. Die Struktur der Elektronenhülle ist einmal maßgebend für das spektrale Verhalten des Atoms, zum anderen regelt sie das chemische Verhalten. In dieser Reihenfolge wollen wir uns auch einen Einblick in den Bau der Elektronenhülle der Atome verschaffen.

1. Optische Spektren: Aufschluß über den Bau der Elektronenhülle der Atome erhält man am einfachsten aus den Spektren der Elemente. Bereits Bunsen und Kirchhoff erkannten, daß das Spektrum für den betreffenden Stoff charakteristisch ist. Sie gründeten hierauf die Methoden der Spektralanalyse.

Die Art des ausgesandten Spektrums ist vom Aggregatzustand des Stoffes abhängig. In einem Gas oder Dampf stören sich die Atome bei der Lichtemission am wenigsten gegenseitig, so daß die hier erzielten Spektren einen verhältnismäßig einfachen Aufbau zeigen. Sie bestehen aus einer mehr oder weniger großen Zahl von scharfen Spektrallinien, also diskreten Frequenzen (Linienspektren). Zahl und Anordnung der Linien ist durch die Struktur der Elektronenhülle, namentlich ihrer außen gelegenen „Schalen" gegeben.

---

1)

Massenzahl		Massenzahl		Massenzahl
chem.Grdstoff	+ Materieteilchen		⟶ Isotop	
Kernlad.zahl		Ladung		Kernlad.zahl

Feste Körper dagegen, die auf 1000°C und mehr erhitzt werden, emittieren ein kontinuierliches Spektrum, das durch die Wärmeschwingungen der Atome im Kristallverband hervorgerufen wird.

Durchstrahlt man den zu untersuchenden Dampf mit weißem, also sämtliche Wellenlängen enthaltendem Licht, so werden von dem Material gewisse Wellenlängen verschluckt,und man erhält ein Absorptionsspektrum, das aus dunklen Linien auf farbigem Grund besteht.

2. Linienspektrum und Termschema: Die Deutung des Linienspektrums der Atome und seinen Zusammenhang mit dem Atombau vermittelt wiederum die Bohrsche Theorie. Richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Energieverhältnisse des Atoms: Einer jeden Elektronenbahn des H-Atoms entspricht eine bestimmte Energie des Elektrons, die sich aus der kinetischen und potentiellen Energie zusammensetzt (siehe Übungsaufgabe 1). Ein Übergang von einer stationären Bahn zur anderen bedeutet also stets eine Energieänderung des Elektrons und damit auch des gesamten Atoms, und zwar wird die Energie größer bei Vergrößerung des Bahnradius und umgekehrt. Die kleinste Energie besitzt also die Bahn mit der Quantenzahl n = 1. Wir können daher einem Atom eine diskrete Folge von Energieinhalten zuordnen, die wir Terme nennen. Tragen wir diese bevorzugten Energiebeträge von einem gemeinsamen Nullniveau aus nach oben auf, so gewinnen wir das sogenannte Termschema (Bild 234), aus dem sich nicht nur die den einzelnen stationären Zuständen zukommenden Energiewerte selbst, sondern auch die Differenzen zweier beliebiger Terme ohne weiteres entnehmen lassen. Beim H-Atom besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen Energie und Quantenzahl bzw. Bahnradius. Bei komplizierteren Atomen ist die Berechnung des Termsystems nur in Annäherung möglich, da die nicht mehr zu vernachlässigenden Störungen eines Elektrons durch die übrigen Elektronen der Hülle zum „Vielkörperproblem" führen, das in Strenge noch nicht lösbar ist. Wir entnehmen daher die Termwerte in diesem Falle aus den beobachteten Spektren. Es gilt nämlich

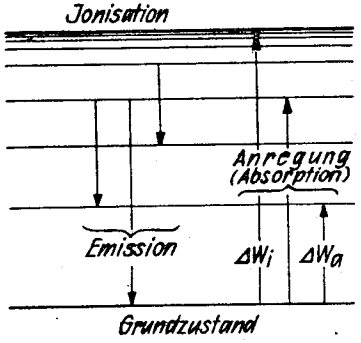


Bild 234
Allgemeines Termschema

folgender einfacher Zusammenhang zwischen Termenergie und Linienfrequenz f: Beim Übergang von einer Energiestufe in eine andere emittieren oder absorbieren die Atome, wie bereits erwähnt, nur eine Strahlung streng bestimmter Frequenz (Linienspektrum). Die Frequenz dieser Strahlung, die bei einem Übergang aus dem Zustand W_1 in den Zustand W_2 (vgl. Bild 234) emittiert oder absorbiert wird, ergibt sich aus der von Planck aufgestellten Quantenbeziehung

$$h \cdot f = W_1 - W_2 = \Delta W \qquad (547)$$

Diese gestattet die Berechnung des gesamten Linienspektrums eines Atoms, falls seine Energieterme bekannt sind. Umgekehrt lassen sich die letzteren aus einer Analyse des Linienspektrums gewinnen. Allerdings ist dies eine mühsame und große Erfahrung verlangende Arbeit, da man die Linienspektren zunächst in Serien auflösen muß, um aus deren Gesetzmäßigkeiten zum Termschema zu gelangen.
Das Termschema Bild 234 enthält zwei ausgezeichnete Niveaus: Das Grundniveau des normalen, d.h. unangeregten Zustandes des Atoms, auf das alle übrigen Termenergien bezogen werden, und das Ionisierungsniveau als obere Grenze, bei deren Überschreitung das Atom ein Elektron abspaltet, so daß es aufhört, als neutrales Atom zu existieren. Es entsteht dadurch ein sogenanntes positives Ion, also ein Teilchen mit der Ladung +q, da ja nunmehr der Kern eine Überschußladung besitzt, die nicht durch ein Hüllenelektron kompensiert wird.
Die Anregung eines Atoms geschieht ganz allgemein durch Energiezufuhr, wozu Stoßprozesse aller Art (Elektronen-, Ionen-, Atomstoß, Anregung durch Lichtquanten usw.) geeignet sind.
Der Energiewert eines Termes (relativ zur Energie des Grundtermes) läßt sich natürlich in jedem beliebigen Maß angeben, z.B. in Ws. Man bevorzugt jedoch die der Problemstellung mehr angepaßten Maße, nämlich das Elektronenvolt oder die Wellenzahl.

Ein Elektronenvolt ist die Energie, die ein Elektron als kinetische Energie aufnimmt, wenn es 1 Volt frei durchlaufen hat, also

$$1 \text{ e-Volt} = 1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \text{ VAs} = 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{Ws}$$

Diese Skala hat, wie wir später erkennen werden, Vorteile bei der Diskussion der Anregung.
Die Definition der Wellenzahl wird aus der Quantengleichung (547) hergeleitet: Da die Frequenz f mit den Energietermen linear ver-

bunden ist, lassen sich die Terme und ihre Differenzen durch eine der Frequenz proportionale Größe ν beziffern, indem man den Nullpunkt der Skala z.B. an das obere Ende des Termschemas (Ionisierungsniveau) verlegt und f durch die Lichtgeschwindigkeit c dividiert. Die Definition der Wellenzahl lautet dann:

> Die Wellenzahl ν ist gleich der Frequenz einer Linie (Term) dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit, also
>
> $$\nu = \frac{f}{c} = \frac{1}{\lambda}$$
>
> Sie ist gleich dem Kehrwert der Wellenlänge λ [1].

Die Wellenzahl hat die Dimension $[\text{Länge}^{-1}]$. Sie ist mit der Anzahl der auf die Längeneinheit fallenden Wellenlängen identisch.
Die Bezifferung mit Wellenzahlen ist dann besonders praktisch, wenn aus dem Termschema die Spektrallinien bestimmt werden sollen. Man braucht nur die den beiden Termen entsprechenden Wellenzahlen abzulesen und ihre Differenz zu bilden. Der Kehrwert dieser Differenz gibt dann die Wellenlänge oder, mit der Lichtgeschwindigkeit c multipliziert, die Frequenz der gesuchten Spektrallinie.

3. Termschema des Quecksilbers: Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen Spektrum und Energiestufen am Beispiel eines komplizierteren Atoms, des Quecksilbers, betrachten, dessen Termschema in Bild 235 dargestellt ist. Die möglichen Energiestufen (Terme) sind dort in senkrechten Reihen angeordnet. Innerhalb dieser Reihen sind die einzelnen Energiestufen durch Querstriche angezeigt. Das Termschema ist also, um der Zusammenfassung von Linienfolgen (Spektralserien) entgegenzukommen, nach der Seite zu herausgerückt. Die energetische Höhenlage der Stufen kann man an zwei Skalen - links: Elektronenvolt, rechts: Wellenzahlen - ablesen. Charakteristisch sind vor allem zwei Terme:

1. die kleinste Anregungsenergie vom Grundzustand aus. Sie beträgt bei Quecksilber $U_a = 4{,}86$ V und wird auch als Resonanzspannung bezeichnet, da die diesem Energiesprung zukommende Linie vom unangeregten Atom absorbiert wird, das somit mit dieser Frequenz in Resonanz steht.

---

1) Folgt aus $c = f \cdot \lambda$

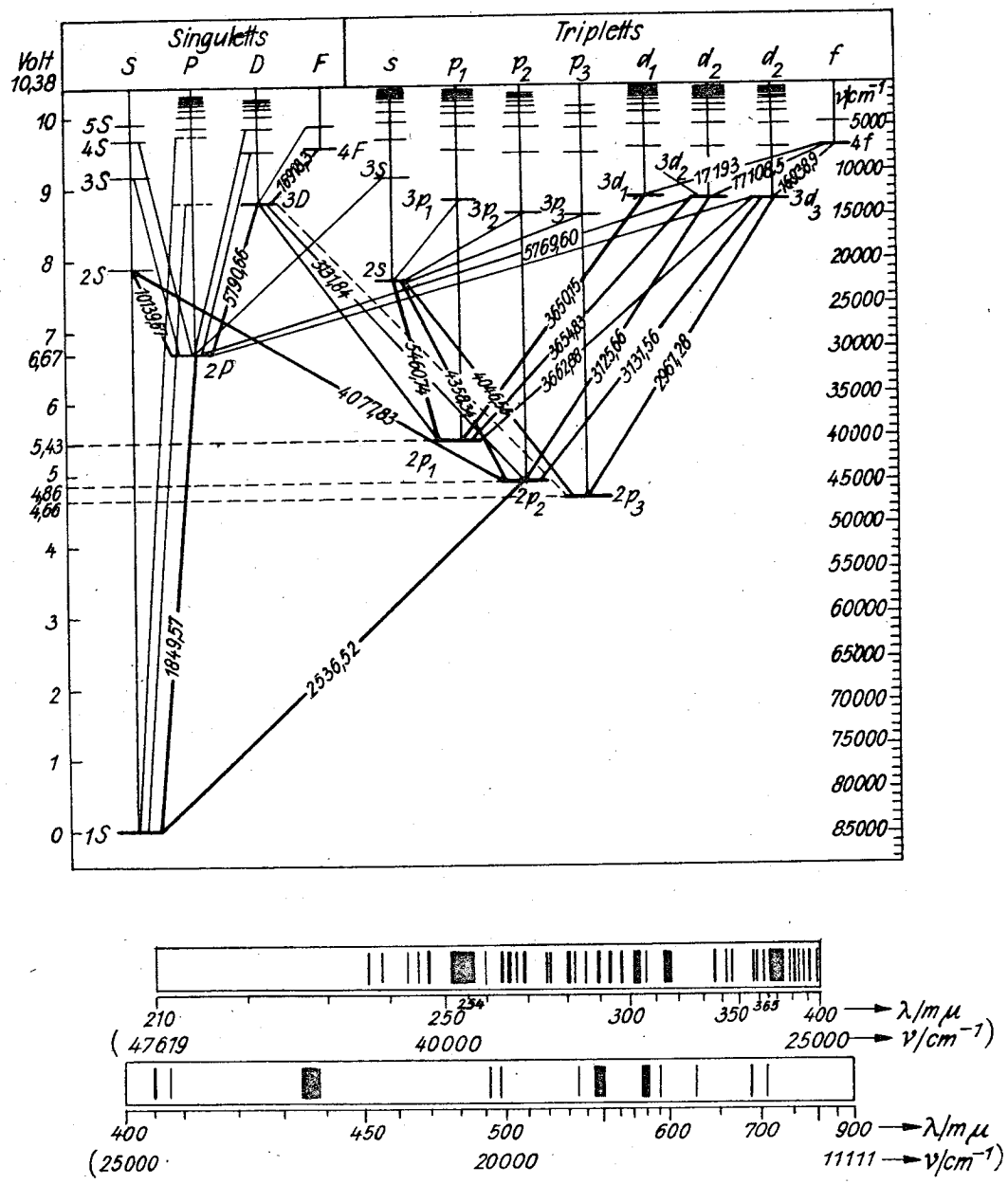


Bild 235
Termschema und Linienspektrum des Quecksilbers
(nach Dosse-Mierdel: Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen)

2. <u>größte Anregungsenergie.</u> Sie beträgt bei Quecksilber $U_i = 10{,}38$ V und wird, da sie zur Ionisation führt, als Ionisierungsspannung bezeichnet.

Für andere Elemente liegen die Zahlen in derselben Größenordnung. Am größten ist U_i bei Helium mit 24,5 V [1].

Zwischen diesen beiden Termen finden sich oft zwei, drei oder mehrere sehr ähnliche Stufenfolgen, wie z.B. die drei mit p oder mit d bezeichneten Reihen in Bild 235.

Die Übergänge zwischen den Stufen sind durch schräge Verbindungslinien angedeutet. Zur Wahrung der Übersicht sind jedoch die Übergänge zwischen den höheren Termen fortgelassen. Die an die Übergangslinien geschriebenen Zahlen geben die Wellenlängen λ in Å [2] an, die nach der Quantenbeziehung (547) zu den jeweiligen Energiesprüngen gehören. So gehört z.B. zum Übergang vom Niveau $2p_2$ zum Grundzustand 1 S die auffällig helle Linie bei 254 mμ.

Die Übergänge zwischen nahezu gleichliegenden Termpaaren, z.B. $3d_1 \longrightarrow 2p_1$, $3d_2 \longrightarrow 2p_1$ und $3d_3 \longrightarrow 2p_1$, ergeben eine entsprechende Zahl meist sehr dicht nebeneinanderliegender Spektrallinien. Einen solchen Linienkomplex bezeichnet man je nach der Zahl der Linien als Dublett, Singulett usw. Das oben genannte Triplett findet man z.B. in Bild 235 bei etwa 365 mμ Wellenlänge. Es erscheint bei geringer Auflösung des Spektrographen allerdings nur als eine Linie.

Die einzelnen Quantensprünge treten nicht mit gleicher Häufigkeit oder, anders ausgedrückt, nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Vielmehr sind einige Übergänge besonders bevorzugt und ergeben infolge ihres häufigen Auftretens eine verhältnismäßig helle Spektrallinie, was in Bild 235 durch größere Stärke der Verbindungslinien angedeutet ist. Dementsprechend bezeichnen die dünner bezogenen Linien seltenere Quantensprünge, ja eine Anzahl an sich denkbarer Übergänge tritt überhaupt nicht auf, z.B. diejenigen von den Stufen $2p_1$ und $2p_3$ (metastabile Stufen) zum Grundzustand 1 S. Dadurch wird die Gesamtheit der Spektrallinien stark eingeschränkt.

---

1) Eine Tabelle der Ionisierungsspannungen folgt später.

2) 1 Å = 1 Angström = 10^{-8} cm = 10^{-10} m

Das Bestehen solcher quantentheoretisch begründeter Übergangsverbote hat eine merkwürdige Konsequenz: Es kann bei den unteren Termen eines Atoms vorkommen, daß von einem oder von mehreren Termen aus überhaupt keine Möglichkeit mehr besteht, in den Grundzustand (1 S) überzugehen. Bei Quecksilber z.B. trifft das - wie oben schon angedeutet - auf die beiden Terme bei 4,66 V und 5,43 V (Stufen $2p_3$ und $2p_1$ im Termschema Bild 235) zu. Diesen Termen kommt dadurch eine gewisse Stabilität zu, die zwar nicht absolut ist wie die des Grundzustandes, aber doch ein längeres Verweilen des Atoms in diesem Energiezustand gestattet. Man nennt deshalb derartige Terme metastabil. Die Lebensdauer dieser metastabilen Zustände ist im wesentlichen durch Zusammenstöße mit Elektronen oder anderen Atomen begrenzt, denn in starken elektrischen Feldern (wie sie solche Zusammenstöße kurzzeitig entstehen lassen) gelten die erwähnten Übergangsverbote oder Auswahlregeln nicht mehr. Die große Bedeutung der metastabilen Zustände liegt darin, daß sie langlebige Energieträger darstellen und somit als Energiespeicher fungieren, die in Entladungsphänomenen einen maßgeblichen Einfluß haben können.

4. Unterscheidungsmerkmale zwischen Stoßanregung und Strahlungsabsorption: Außer durch Stoß (Elektronenstoß, Atomstoß, Ionenstoß) kann, wie bereits vermerkt, eine Anregung der Energieterme auch durch Absorption von Strahlung erfolgen. Der grundlegende Unterschied zwischen beiden Arten der Anregung ist folgender: Bei Stoßanregung - z.B. durch Elektronen - muß deren Energie mindestens gleich der Anregungsenergie (W_a in Bild 234) sein. Sie kann aber auch größer sein als diese. Eine Anregung kann dann auf jeden Fall erfolgen.

Eine Anregung durch Absorption von Strahlung ist dagegen nur dann möglich, wenn die Frequenz f des einfallenden Photons nach der Quantenbeziehung (547)

$$hf = \Delta W = W_n - W_m$$

gerade zu einem der Energiesprünge $W_n - W_m$ paßt, die der augenblickliche Energiezustand des Atoms erlaubt. Nur dann kann das Photon ohne weiteres vom Atom aufgenommen, also absorbiert werden. Die Ausstrahlung der absorbierten Energie geschieht dann - nach kurzer Verweilzeit - entweder mit der gleichen Frequenz oder

auch mit anderen sich aus dem Termschema ergebenden Frequenzen. Dabei muß natürlich die Summe aller dieser Frequenzen gleich der ursprünglich absorbierten Frequenz sein, wenn die Absorption vom Grundterm erfolgte. Paßt die Frequenz des einfallenden Lichtes jedoch nicht zu einer der Energiedifferenzen des Atoms, so tritt erfahrungsgemäß auch keine Anregung ein. Das Atom nimmt also nur diejenigen Frequenzen auf, die sich in sein Termschema einfügen lassen, d.h.,die es selbst auch auszusenden vermag. Das entspricht dem Kirchhoffschen Gesetz, nach dem in Abhängigkeit von der Frequenz Emission und Absorption einander proportional sind.

5. Rekombination (kontinuierliches Spektrum): Bei Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion wird ein Energiebetrag frei, den das Atom in Form elektromagnetischer Strahlung abgibt. Diese Energie entspricht der Differenz zwischen dem Energiezustand vor (Ionisation) und dem Energiezustand nach der Vereinigung (Rekombination). Die Frequenz der ausgesandten Strahlung läßt sich aus Gl. (547) berechnen. Im Gegensatz zur oben besprochenen Anregung bzw. Ionisation besitzt jetzt der Ausgangszustand jedoch keine dem Termschema angehörende Energie. Vielmehr kommt zu der Ionisierungsarbeit [1] noch die kinetische Energie $\frac{m}{2} v^2$, mit der das Elektron auf das Ion zueilt. Damit wird also die gesamte Ausgangsenergie für diesen in Bild 236 schematisch dargestellten Prozeß

$$W_1 = U_i \cdot q + \frac{m}{2} v^2 \,, \qquad (548a)$$

wobei U_i die Ionisierungsspannung ist.

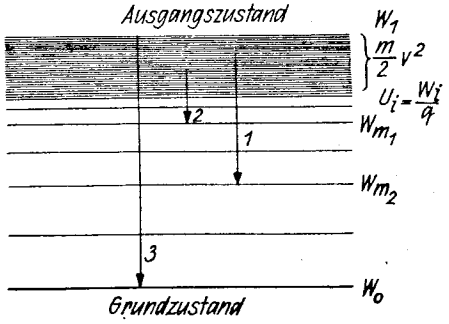


Bild 236
Allgemeines Termschema eines Rekombinationsprozesses

1) Das ist die potentielle Energie des (ruhend gedachten) Elektrons gegenüber dem Ion.

Die Energie des Endzustandes kann dabei ein beliebiger Term des betreffenden Termschemas sein (Pfeile 1 und 2, Bild 236). Der größte Energiesprung ergibt sich natürlich, wenn das rekombinierte Atom seinen Grundzustand W_o einnimmt (Pfeil 3, Bild 236). In diesem Falle ist die Frequenz der Ausstrahlung am größten. Sie berechnet sich zu

$$hf = W_1 = U_i q + \frac{m}{2} v^2 \qquad (548b)$$

Da sich das Elektron bei Annäherung an das Ion noch nicht in dessen Kraftfeld befindet, ist die kinetische Energie des anfliegenden Elektrons keiner Quantelung unterworfen, d.h., sie kann stetig jeden beliebigen positiven Wert annehmen. Unter diesen Umständen folgt aber aus Gl. 548b, daß die Emission derartiger Rekombinationsprozesse ein kontinuierliches Spektrum darstellt, also einen stetigen Verlauf der Intensität mit der Frequenz aufweist (vgl. Bild 236). Derartige Kontinua, die sich an die hochfrequente Grenze des Linienspektrums eines Atoms anschließen, wurden mehrfach beobachtet, und ihre Deutung im obigen Sinne steht außer Zweifel.

6. Photoionisation: Hierbei handelt es sich um einen zur Rekombination umgekehrten (inversen) Vorgang. Bestrahlt man nämlich Atome (als Gas oder Dampf) mit hochfrequentem, d.h. kurzwelligem Licht, so gelingt es, die Atome zu ionisieren. Energetisch bleibt dabei die obige Gleichung (548) bestehen. Nur ist sie entsprechend der Umkehr des elementaren Vorganges in anderer Richtung zu lesen:

$$hf = U_i q + \frac{m}{2} v^2 = hf_1 + \frac{m}{2} v^2 \qquad (549)$$

Die Frequenz der Strahlung muß gleich oder größer sein als die Frequenz f_1, die der Ionisierungsarbeit entspricht. Ist sie größer, so verbleibt nach vollführter Abtrennung des Elektrons ein Energiebetrag, der dem Elektron als kinetische Energie $\frac{m}{2} v^2$ mitgeteilt wird. Die an die Seriengrenze anschließenden Kontinua in Absorption konnten ebenfalls durch Beobachtungen nachgewiesen werden.

7. Erzeugung von Röntgenstrahlen: Besonders wichtig für die Untersuchung des Atombaues sind energiereiche Lichtquanten, d.h. solche kleiner Wellenlänge, wie sie in den Röntgenstrahlen und γ-Strahlen vorliegen. Röntgenstrahlen entstehen, wenn Elektronen mit hoher

kinetischer Energie (schnelle Katodenstrahlen) auf einen festen Stoff (Antikatode) auftreffen und dort ihre kinetische Energie abgeben (Bremsstrahlung) oder wenn aus den inneren Elektronenschalen Elektronen gelöst werden. Die Energie der Röntgenstrahlen ist durch die kinetische Energie der sie erzeugenden Elektronen gegeben, ihr hf ist also von der Größenordnung einiger 10^4 eV. Die Wellenlänge der Ausstrahlung liegt dabei in der Größenordnung von $\lambda \approx 10^{-10}$m. Die Röntgenspektren der meisten Elemente besitzen einen einheitlichen Aufbau, da für die inneren Elektronen das Feld der Kernladung praktisch ungestört durch die Elektronen der äußeren Hülle wirksam ist. Für die Wellenzahl ν irgendeiner Röntgenlinie gilt daher ein sehr einfacher Zusammenhang mit der Kernladung bzw. Ordnungszahl Z. Es ist nämlich:

$$\sqrt{\nu} \sim Z \ ,$$

d.h., die Wellenzahl ν ist dem Quadrat der Ordnungszahl Z proportional (Moseleysches Gesetz).

8. Der Schalenaufbau der Elektronenhülle und das Periodensystem:
Die Untersuchung der Röntgenspektren hat wesentlich zu der Vorstellung beigetragen, daß die Elektronen in Gruppen oder Schalen angeordnet sind, die sich durch ihre Bindungsenergie zum Kern voneinander unterscheiden. Die einzelnen Elektronenschalen sind schematisch durch Kreise angedeutet, die man von innen beginnend mit K, L, M, N, O, P, Q usw. bezeichnet (Bild 237). Für die maximale Besetzung der Schalen mit Elektronen gilt ein von W. Pauli ausgesprochenes Prinzip, demzufolge nämlich jeder im ganzen durch 4 Quantenzahlen festzulegender Zustand jeweils nur von einem einzigen Elektron besetzt werden kann. Daraus ergeben sich für die einzelnen Schalen maximale Besetzungzahlen, die in der Reihenfolge K L M ..., also von innen nach außen, zunehmen. Im einzelnen gelten die folgenden maximalen Besetzungszahlen Z_{max} für die verschiedenen Schalen:

	K	L	M	N	O
Z_{max} =	2	8	18	32	32

Die K-Schale ist folglich schon mit 2 Elektronen, die N-Schale (n=4) dagegen erst mit 32 Elektronen abgesättigt. Den Aufbau der Elektronenschalen kann man sich nun so vorstellen, daß mit

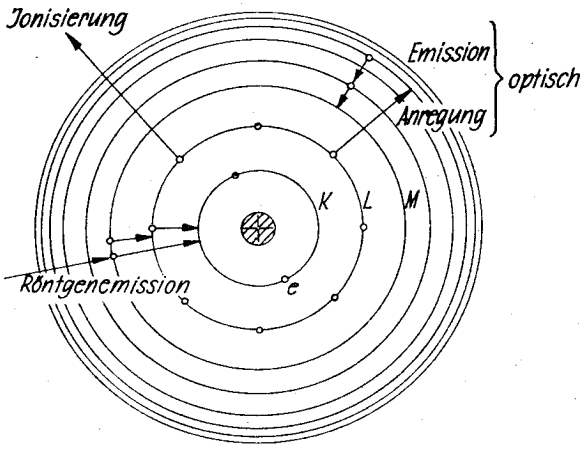


Bild 237
Schema der Elektronenschalen

steigender Ordnungszahl Z, also mit der von Element zu Element anwachsenden Elektronenzahl, die Schalen von innen heraus nacheinander aufgefüllt werden. Diesem Aufbaugesetz entspricht also die übliche Gruppierung im Periodensystem der Elemente. So beginnt die Besetzung der innersten, mit K bezeichneten Schale beim Wasserstoff (Z=1) mit dem ersten Elektron und wird beim Helium (Z=2) mit dem zweiten Elektron bereits abgeschlossen. Die folgende Schale (L) umfaßt 8 Elektronen.
Es ergeben sich der Reihenfolge nach die Elemente Li, Be, B, C, N, O, F und Ne. Dabei bilden die zwei ersten und die sechs letzten Elektronen je eine Untergruppe innerhalb der L-Schale. Die Besetzung der M-Schale ist zunächst wieder die gleiche wie die der L-Schale, wird dann aber aus energetischen Gründen unterbrochen. Der sich anschließende Aufbau der N-Schale wird nach den zwei ersten Elektronen unterbrochen, und es wird die Vervollständigung der M-Schale durch eine dritte Untergruppe nachgeholt. Mit ähnlichen Unterbrechungen geht der weitere Schalenaufbau vor sich. Die letzten Schalen P und Q bilden sich bei den z.Z. bekannten Elementen nur noch unvollständig aus. Die geschilderten Gesetzmäßigkeiten beim Aufbau der Elektronenschalen lassen sich nicht nur an spektroskopischen Beobachtungen wiedererkennen, sondern auch die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Atome zeigen eine ausgesprochene Abhängigkeit vom Auffüllungsgrad der Elektronenschalen.

9. Hüllenstruktur und chemische Bindung: Maßgebend für die chemischen Eigenschaften der Elemente ist die Besetzung der äußersten Elektronenschale, der „Valenzelektronen". Anhand des Periodensystems der Elemente läßt sich leicht erkennen, daß

immer dann ein Edelgasatom entstanden ist, wenn eine der oben genannten Elektronenschalen voll besetzt ist. Daraus folgt, daß die Vollbesetzung einer Schale eine gewisse Stabilität und eine Absättigung in chemischer Hinsicht ergibt. Atome dieser Art haben keine Neigung, chemische Verbindungen weder mit Atomen der eigenen Art, noch mit fremden Atomen einzugehen. Sie sind chemisch inert, gestatten also auch keine Molekelbildung. Demgegenüber sind die auf die Edelgase folgenden Elemente,die gerade eine neue Schale aufzubauen beginnen und diese mit 1 Elektron besetzen, im chemischen Sinne besonders aktiv. Es sind dies die Alkali-Atome Li(Z=3), Na(Z=11), K(Z=19) usw. Diese Atome oxydieren sehr leicht, da sie bestrebt sind, von vornherein das nur leicht gebundene Elektron loszuwerden. Ihre Einwertigkeit ist die Folge dieses einen, verhältnismäßig leicht gebundenen Elektrons.
Man bezeichnet die Elemente, die ein Elektron leicht abgeben und so ein positives Ion bilden, als ausgesprochen elektropositiv.

Den Edelgasen voraus gehen im Periodensystem die Halogene F, Cl, Br, J. Diese Atome haben gegenüber der Edelgaskonfiguration ein Elektron zu wenig und sind deshalb bestrebt, von anderen Atomen her ein Elektron aufzunehmen. Man spricht in diesem Falle von elektronegativen Elementen. Es ist verständlich, daß die elektropositiven Elemente eine starke Tendenz zeigen, mit den elektronegativen Elementen chemische Verbindungen einzugehen, d.h. Molekeln zu bilden (z.B. NaCl). Auch beim Fehlen von mehr als einem Elektron, wie z.B. von zwei Elektronen beim Sauerstoff, verhalten sich die Elemente noch deutlich elektronegativ. Umgekehrt tragen natürlich die typisch zweiwertigen Elemente (z.B. die Erdalkalien Ca, Sr, Ba), deren äußere Schale mit nur zwei Elektronen besetzt ist, noch deutlich elektropositiven Charakter.
10. Molekelbildung: Eine Molekel ist der Zusammenschluß von zwei oder mehreren Atomen zu Gebilden beträchtlicher Stabilität.
Beispiele: N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O usw.
Man unterscheidet homöopolare und heteropolare Molekeln.

> Homöopolare Molekeln zerfallen bei der Dissoziation in neutrale Atome, heteropolare Molekeln dagegen in Ionen.

Zur ersten Sorte gehören also beispielsweise die aus gleichartigen Atomen gebildeten, meist zweiatomigen Molekeln wie N_2, O_2, H_2,

Cl_2 sowie auch die Molekeln, deren Bestandteile eine gleiche Affinität zu Elektronen besitzen. Zur zweiten Sorte zählen z.B. NaCl und K_2SO_4.
Die außerordentlich große Stabilität des Molekelaufbaues ist für heteropolare Molekeln leicht zu begründen. Betrachten wir z.B. das NaCl-Molekel (Kochsalz): Die beiden Bestandteile Na und Cl sind typisch elektropositiv bzw. elektronegativ. Werden beide zusammengebracht, so wird das nur leicht gebundene Elektron des Na an das Cl abgegeben. Beiden Partnern ist also in gleicher Weise gedient, indem sie sich der energieärmeren und deswegen stabilen Edelgasgestalt nähern.
Die homöopolare Bindung ist weniger anschaulich zu verstehen und deswegen lange Zeit ungeklärt gewesen. Erst die moderne Quantenmechanik liefert mit den sogenannten Austauschkräften einen Begriff, der eine Deutung dieser Molekelbindung möglich macht. Austauschkräfte sind Kräfte, die sich rein rechnerisch ergeben, wenn man die oftmals sehr mühsame und für kompliziertere Fälle überhaupt nicht durchführbare Störungsrechnung nach quantentheoretischen Gesichtspunkten ausführt. Sie sind (vielleicht sogar grundsätzlich) einer einfachen und anschaulichen Erklärung nicht zugänglich, weshalb wir hier auf weitere Hinweise verzichten müssen. Erwähnt sei nur noch, daß dieselben Kräfte auch im Atomkern wirken, indem sie trotz der abstoßenden Coulombschen Kräfte das Gemisch von Protonen und Neutronen zusammenhalten. Der Zusammenhalt ist dabei so kräftig, daß der Kern ein aus Kernzertrümmerungsexperimenten hinreichend bekanntes, außerordentlich stabiles Gebilde wird.
Wir schließen damit die in die Atom- und Molekularphysik einführenden Betrachtungen ab, fügen jedoch später noch einige notwendig werdende Ergänzungen ein.
Bevor wir nun zum Aufbau der Materie übergehen, wollen wir uns noch einige Gedanken über das Zusammenspiel von Masse und Energie machen sowie einige Grundbegriffe der Wellenmechanik erläutern.

[53] Äquivalenz von Masse und Energie. Stellt man die Massenbilanz für einen Kernprozeß auf, so muß nach der Relativitätstheorie für eine verschwundene Masse m ein Energiebetrag mc^2 auftauchen. Eine Masse m ist also der Energie

$$W = mc^2 \qquad (550)$$

äquivalent. Hierbei bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8$ m/s). Die Gesetzmäßigkeit (550) hat man an zahlreichen Kernprozessen nachgeprüft und stets richtig befunden. Der Umwandlungsprozeß kann in beiden Richtungen erfolgen, also

$$\text{Masse} \rightleftharpoons \text{Energie}$$

Infolge des c^2 ist in der Masse ungeheuer viel Energie konzentriert. Ein Gramm enthält $9 \cdot 10^{20}$ erg $= 9 \cdot 10^{13}$ Joule (im CGS-System).
Beispiel: Heliumsynthese aus Wasserstoff (Wasserstoffbombe).
Die Kernumwandlung geht nach der Reaktionsgleichung

$$4\ H_1^1 \rightarrow He_2^4 + \Delta m$$

vor sich, und wenn man die genauen Massenwerte heranzieht, berechnet sich das Massendefizit Δm in folgender Weise:

$$\begin{aligned} 4\ m_H &= 4{,}0326 \quad \text{Massen-Einheiten (ME)} \\ 1\ m_{He} &= 4{,}0039 \quad \text{ME} \\ \hline \Delta m &= 0{,}0287 \quad \text{ME} = 0{,}0287 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} \\ &= 4{,}8 \cdot 10^{-29}\ \text{kg}. \end{aligned}$$

Die dem Massenschwund äquivalente frei werdende Energie ist:

$$\Delta W = \Delta m\, c^2 = 4{,}3 \cdot 10^{-12}\ \text{Ws}$$

Gemessen in "Elektronen-Volt" (1 eV = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Ws) wird:

$$\Delta W = \frac{4{,}3 \cdot 10^{-12}}{1{,}6 \cdot 10^{-19}} = 27\ \text{MeV}$$

Die vorstehenden Zahlen gelten für die Synthese eines einzigen He-Atoms aus 4 H-Atomen. Wird 1 g He aus Wasserstoff gebildet, so handelt es sich um

$$N = \frac{1}{6{,}7 \cdot 10^{-24}} = 1{,}5 \cdot 10^{23}$$

Atome He; demgemäß wird die gesamte Bildungswärme

$$W = N \cdot \Delta W = 6{,}5 \cdot 10^{11}\ \text{Ws} = 1{,}8 \cdot 10^5\ \text{kWh}\ (!)$$

frei werden. Eine solche He-Synthese nimmt man im Inneren der Sonne an und erklärt damit die Deckung des Energieverlustes durch Ausstrahlung.

[54] Dualismus "Korpuskel-Welle". Wir haben die Elementarteilchen Proton, Neutron, Elektron kennengelernt und ihnen neben der Ladung auch eine Masse zugeordnet (Tafel 1). Beides kennzeichnet die Materieteilchen als Korpuskeln.
Der Ausfall von Experimenten zur Klärung geometrisch-optischer Fragen führt jedoch zu dem Schluß, daß Materieteilchen auch eine gewisse Welleneigenschaft besitzen. So treten beispielsweise bei der Untersuchung der Geometrie von Teilchenbahnen (insbesondere von Elektronenbahnen) Erscheinungen auf, die den Beugungserscheinungen der Optik vollkommen analog sind und sich wie diese auch nur dadurch deuten lassen, daß man den Teilchen eine Wellenstruktur (Materiewellen) zuschreibt.
Man hat sich heute daran gewöhnt, den Elementarteilchen beide Eigenschaften zuzuschreiben. Allerdings sind oftmals gewisse Erscheinungen durch Annahme von nur einer der beiden Eigenschaften vorteilhafter zu deuten.
Die korpuskulare Betrachtungsweise ist allgemein bei der Klärung energetischer Fragen vorzuziehen, also stets dann, wenn die Teilchen miteinander oder mit anderen Materiekomplexen in Wechselwirkung stehen.
Die Wellennatur der Teilchen ist bei der Behandlung von Ausbreitungserscheinungen, insbesondere bei der Reflexion an Oberflächen oder Beugung beim Durchgang durch Materie, bei der Streuung an Gasmolekeln usw. in den Vordergrund zu rücken.
Materiewellen sind in keinem Falle mit elektromagnetischen Wellen, deren Spektrum grundsätzlich in allen Bereichen bekannt ist, identisch.
Für die Wellenlänge λ der Materiewellen gilt nach De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} , \qquad (551)$$

wobei $h = 6{,}610 \cdot 10^{-34} \mathrm{Ws}^2$ wiederum das Plancksche Wirkungsquantum ist. Die Wellenlänge ist also allein durch den Impuls $m \cdot v$ des Teilchens bestimmt.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Materiewelle berechnet sich aus der für alle Wellenbewegungen geltenden Formel

$$u = \lambda \cdot f \tag{552}$$

Diese Geschwindigkeit ist weder mit der des Teilchens (v) noch mit der des Lichtes (c) identisch. Daraus allein folgt schon, daß es sich hier nicht um elektromagnetische Wellen - die sich bekanntlich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegen - handelt. Allerdings wissen wir noch nicht, mit welchen Frequenzen f wir zu rechnen haben. Wir wählen zu diesem Zweck den quantentheoretischen Ansatz

$$E = h \cdot f \quad \text{bzw.} \quad f = \frac{E}{h}$$

Die Gesamtenergie des Teilchens - sie bestehe ausschließlich aus kinetischer Energie - soll also gleich hf sein. Setzen wir ferner nach [53]

$$E = mc^2 ,$$

so folgt also

$$u = \frac{h}{mv} \; \frac{mc^2}{h} = \frac{c^2}{v} \tag{553}$$

Das ist die gesuchte Fortpflanzungs- oder Phasengeschwindigkeit der Materiewelle eines Elementarteilchens, das sich selbst mit der Gruppengeschwindigkeit v bewegt. Als energiefördernde Geschwindigkeit muß v nach der Relativitätstheorie grundsätzlich kleiner sein als die Lichtgeschwindigkeit c. Somit folgt aus (553), daß die Phasengeschwindigkeit der Materiewelle größer als c ist. Diese Feststellung steht keinesfalls im Widerspruch zur Relativitätstheorie, da mit der Phasengeschwindigkeit keine Energie transportiert wird.

2. Kapitel: Aufbau der Materie

Die uns bekannte Materie kommt in 3 Aggregatzuständen vor, als Gas, Flüssigkeit oder fester Körper. Wir beginnen mit dem Gas als dem einfachsten Zustand, für dessen Analyse die Überlegungen der vor ca. 100 Jahren begründeten kinetischen Gastheorie maßgebend sind.

[55] Gase, kinetische Gastheorie

1. Einleitung: Grundlage der kinetischen Gastheorie ist die Vorstellung, daß die Molekeln eines Gases nicht an eine feste Lage im Raum gebunden sind, sondern mit allen möglichen Geschwindigkeiten auf geradlinigen Bahnen durcheinanderfliegen, dabei aber sehr häufig elastisch zusammenstoßen. Diese nur kurzzeitigen Zusammenstöße mit anderen Molekeln oder der Gefäßwand geben Gelegenheit zum Austausch von Energie und Impuls der beiden Stoßpartner. Zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen bleiben Energie und Impuls einer Molekel unverändert. Die Anzahl der Stöße ist im allgemeinen so groß, daß mit dauernden Änderungen von Energie und Impuls gerechnet werden muß. Zur Erfassung der quantitativen Zusammenhänge müssen wir auf einige gaskinetische Begriffe eingehen, die nicht nur für das Verständnis der Gase, sondern auch bei der elektrischen Strömung in Gasen unentbehrlich sind.

2. Gasdichte: Die Zahl der Zusammenstöße hängt im wesentlichen von der Anzahl der Molekeln je Raumeinheit ab. Das Studium der Gasgesetze, insbesondere der Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur, hat ergeben, daß unabhängig von der Art des Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur stets dieselbe Molekeldichte herrscht. Bei Normalbedingungen $p = 760$ Torr und $T = 0^{\circ}C$ ($273^{\circ}K$) ist die Molekeldichte eines jeden Gases durch die Avogadrosche Konstante

$$A = 2{,}689 \cdot 10^{25} m^{-3} \qquad (554)$$

festgelegt. Diese Zahl sagt natürlich noch gar nichts über die Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen den einzelnen Molekeln aus, denn dazu muß außerdem noch der Molekeldurchmesser bekannt sein. Mit dieser Frage beschäftigen wir uns jedoch erst nach der Klärung der energetischen Verhältnisse.

3. Mittlere kinetische Energie: Infolge der vielen Stöße wird die Geschwindigkeit und damit die kinetische Energie der Molekeln dauernd wechseln, so daß von vornherein die Angabe von Mittelwerten notwendig wird. Man hat dabei die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten, dem

Zeitmittel eines ins Auge gefaßten Teilchens oder dem Scharmittel über eine große Anzahl von Molekeln, deren Energie in einem Moment festgestellt wird.

Beide Arten der Mittelwertsbildung führen zu den gleichen Ergebnissen. Die Theorie fordert, daß der Mittelwert der kinetischen Energie der Gasmolekeln der Temperatur (Absolutwert) des Gases proportional ist, also

$$\frac{m}{2} v_e^2 \sim T$$

gilt. v_e ist der Effektivwert der molekularen Geschwindigkeit. Als Proportionalitätsfaktor setzt man 3/2 k, wobei $k = 1{,}380 \cdot 10^{-23} \frac{Ws}{grad}$ die Boltzmannsche Konstante ist. Damit wird

$$\frac{m}{2} v_e^2 = \frac{3}{2} kT, \qquad (555)$$

und für die molekulare Geschwindigkeit (Effektivwert) ergibt sich der Ausdruck

$$v_e = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \qquad (556)$$

Berechnet man nach dieser Gleichung die molekulare Geschwindigkeit bei Zimmertemperatur ($T=300^{\circ}K$), so ergeben sich je nach Molekulargewicht Werte von einigen Hundert m/s. Die Werte liegen also in der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit.
Die Gleichung (555) bildet die Grundlage für die gesamte kinetische Wärmetheorie, da sie nicht nur für Gase, sondern auch für andere Körper gilt. Bei den Gasen besteht die gesamte Energie für nicht zu hohe Temperaturen nur aus kinetischer Energie. Bei festen Körpern finden sich dagegen noch andere Energieformen. In jedem Falle aber ist die Wärmeenergie mechanische Energie, insbesondere kinetische Energie bewegter Bausteine der Materie.

4. Gasdruck (Gay-Lussacsche Zustandsgleichung): Unter Benutzung eines sehr einfachen Modelles läßt sich aus Gl. (556) eine wichtige quantitative Aussage über den Gasdruck machen. Wir stellen uns ein Gefäß mit dem Einheitsvolumen 1 m^3 vor, das die Form eines Würfels von der Kantenlänge 1 m haben soll (Bild 238). Zur Vereinfachung treffen wir noch folgende Annahmen:

a) Die Molekeln sollen nur mit der Gefäßwand und nicht untereinander zusammenstoßen.

b) Die Gesamtzahl n der im Gefäß vorhandenen Gasmolekeln sei so aufgeteilt, daß gerade ein Drittel des Gasinhaltes ($\frac{n}{3}$) in jeweils einer zu den Würfelkanten parallelen Richtung fliegt. Jedes Drittel hat dann eine einheitliche Geschwindigkeitsrichtung, und die Molekeln stoßen senkrecht auf die Würfelflächen auf.

c) Alle Teilchen sollen den gleichen Betrag der Geschwindigkeit haben, den wir gleich der Effektivgeschwindigkeit v_e setzen wollen. Die Molekeln stoßen nach obiger Festlegung stets senkrecht auf die Würfelflächen auf und erzeugen dort einen Druck als Folge der beim Abprallen von der Fläche auf diese Fläche übertragenen Impulse. Nehmen wir an, daß im Moment des Zusammenstoßes eine momentane Impuls- und Energieänderung eintritt, so erfolgt pro Stoß insgesamt eine Impulsänderung von $\pm\, mv_e$. Das entspricht einem

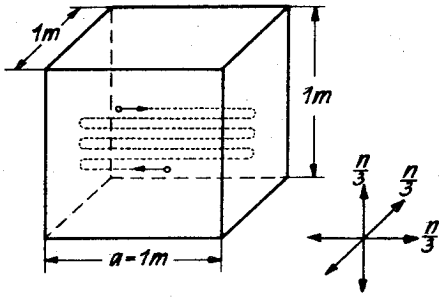


Bild 238
Zur Bestimmung des Gasdruckes aus der kinetischen Energie

Netto-Impuls von $2\,mv_e$.

In einer Sekunde stößt eine Molekel mit einer Wand

$$s = \frac{v_e}{2a}\left[s^{-1}\right]$$

mal zusammen, wenn a die Länge der Flugbahn (Abstand zweier sich gegenüber liegender Wände) ist. Da auf eine Wand ein Drittel aller Molekeln aufprallen soll, wird die Gesamtzahl der Stöße je Sekunde

$$s_{ges} = \frac{n}{3}\,\frac{v_e}{2a}\left[s^{-1}\right]$$

oder, da a = 1 m festgelegt war,

$$s_{ges} = \frac{n}{3}\,\frac{v_e}{2}\left[s^{-1}\right]$$

Multipliziert man mit dieser Zahl den oben gegebenen Netto-Impuls und bezieht das Ergebnis auf die beteiligte Fläche $S = 1\ m^2$, so wird der auf die Flächeneinheit ausgeübte Druck p gleich der

Summe aller Impulsübertragungen je Zeiteinheit. Wir schreiben also

$$p = \frac{n}{3}\frac{v_e}{2}\, 2\, mv_e = \frac{1}{3}\, nmv_e^2 \ ,$$

wenn n die Gesamtzahl der Molekeln je m^3 und v_e die effektive Geschwindigkeit der Molekeln ist. Unter Berücksichtigung von Gl. (555) resultiert daraus

$$p = n k T \tag{557}$$

Trotz der eingangs angenommenen drei Vereinfachungen besitzt diese Gleichung allgemeine Gültigkeit.
Geht man nicht vom Volumen, sondern wie üblich von „1 k Mol" [1] eines beliebigen Gases aus, das unter irgendeinem Druck p steht und die absolute Temperatur T besitzt, so wird die Dichte der Molekeln (Teilchenzahl pro Volumeneinheit)

$$n = \frac{L}{V}$$

Dabei ist $L = 6{,}026 \cdot 10^{26}$ die Loschmidtsche Zahl. Sie gibt die Molekelzahl pro k Mol an. Setzen wir in Gl. (557) diesen Wert für n ein, so wird

$$p = \frac{L}{V} k T \ , \tag{558}$$

wofür man auch schreiben kann

$$\boxed{pV = L k T} \tag{559}$$

Gl. (559) ist die berühmte Zustandsgleichung der idealen Gase, die experimentell ermittelt und von Gay-Lussac aufgestellt wurde. Man schreibt sie jedoch meist in der Form

$$\boxed{pV = RT} \ , \tag{560}$$

wobei man

$$R = Lk = 6{,}026 \cdot 10^{26} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \frac{Ws}{grad} = 8{,}312 \cdot 10^{3}\ \frac{Ws}{grad}$$

als die Gaskonstante (pro Mol) bezeichnet.

---

1) Das sind so viel kg einer chemischen Verbindung, wie das Molekulargewicht angibt.

5. Geschwindigkeitsverteilung: Das Problem der Geschwindigkeitsverteilung wurde zuerst von J.C. Maxwell gelöst. Ausgang war folgendes Gedankenexperiment: Eine Molekel wird auf ihrem Weg längere Zeit beobachtet, wobei ihre Geschwindigkeit v zwischen jeweils zwei Zusammenstößen gemessen werden soll. Die Bahn der Molekel bestehe dabei aus geradlinigen Stücken, die mit verschiedenen, aber für jedes Stück einheitlichen Geschwindigkeiten durchlaufen werden. Alle diese Geschwindigkeiten, als Vektoren von einem Punkt 0 aus aufgezeichnet, geben ein Gebilde, das einem Igel mit verschieden langen Stacheln (Vektoren) gleicht (Bild 239). Die Endpunkte dieser außerordentlich vielen Vektoren v, kurz Bildpunkte genannt, verteilen sich nun irgendwie über den gesamten Geschwindigkeitsraum [1]. Da keine Richtung des Raumes bevorzugt werden kann, läßt sich von vornherein aussagen, daß sich die Bildpunkte isotrop um den Nullpunkt herum verteilen. Die Dichteverteilung der Bildpunkte, d.h. die relative [2] Anzahl der Bildpunkte je Volumenelement des Geschwindigkeitsraumes, ist somit eine alleinige Funktion des Abstandes vom Nullpunkt, also des Betrages von v. Aus der Dichteverteilung der Bildpunkte im Geschwindigkeits- (oder Impuls-) Raum folgt die berühmte Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (s. Übungsaufgabe 2) in der Form

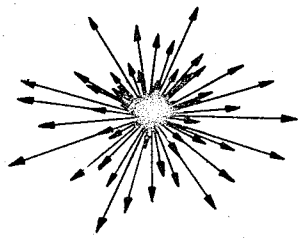


Bild 239
Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren eines Teilchens im Geschwindigkeitsraum

$$dW = \frac{dN}{N} = M(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_m^3} e^{-(\frac{v}{v_m})^2} dv \qquad (561)$$

1) Anstelle der Beobachtung eines Teilchens über längere Zeit kann man bei gleichem Ergebnis auch eine Momentaufnahme der Geschwindigkeit von sehr vielen Teilchen machen.

2) Relativ bedeutet: bezogen auf die sehr groß anzunehmende Gesamtzahl der Bildpunkte im Geschwindigkeitsraum.

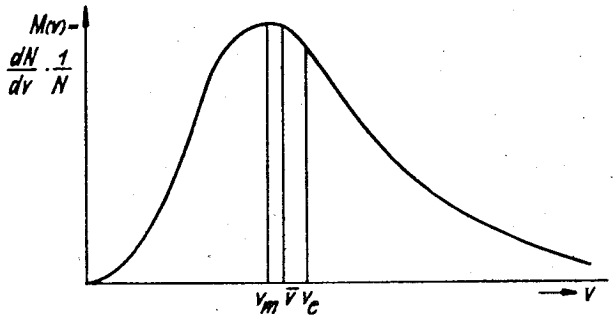


Bild 240
Geschwindigkeitsverteilung
nach Maxwell

Gl. (561) gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit (dW) eine zwischen v und v + dv liegende Geschwindigkeit zu erwarten ist. v_m ist die Geschwindigkeit, die am häufigsten auftritt. Man nennt sie deshalb auch die wahrscheinlichste Geschwindigkeit. Die grafische Darstellung der Gl. (561) in Bild 240 zeigt die für Verteilungskurven dieser Art typische Glockenform, d.h., sowohl sehr kleine als auch sehr große v-Werte sind selten.

Die Maxwellverteilung in der durch Gl. (561) gegebenen Form berücksichtigt nur den Betrag $v = |w|$ der Geschwindigkeit. Sie kennzeichnet also nur die Energieverteilung. Will man die relativen Häufigkeiten einer vorgegebenen Richtung beispielsweise der x-Komponenten der Geschwindigkeiten wissen, so muß man von einer anderen Verteilungsfunktion ausgehen, nämlich (s. Übungsaufgabe 2)

$$dW_x = F(v_x)dv_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}\, v_m} e^{-\left(\frac{v_x}{v_m}\right)^2} dv_x \qquad (562)$$

Diese Formel ist mit der Gaußschen Fehlerfunktion identisch.

6. Mittelwerte: Jede analytisch gegebene Verteilung einer Größe erlaubt die Angabe von Mittelwerten beliebiger Art. Uns interessieren:

a) der arithmetische Mittelwert der Geschwindigkeit,
b) der Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate (Effektivwert).

a) Der arithmetische Mittelwert: Allgemein läßt sich der arithmetische Mittelwert bilden, wenn man über eine große Anzahl N summiert und das Ergebnis durch die Zahl N dividiert.

Der aus Gl. (561) folgende Ausdruck

$$dN = N \cdot M(v)\, dv$$

gibt die Anzahl oder Häufigkeit der zu einer bestimmten Zeit zwischen v und v + dv beobachteten Geschwindigkeiten an. Multipliziert man dN mit v, so erhält man den Beitrag dieser Geschwindigkeitsgruppe zum Mittelwert. Der Mittelwert selbst wird demzufolge

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v\, dN = \int_0^\infty v\, M(v)\, dv$$

oder bei Berücksichtigung von Gl. (561)

$$v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{v^3}{v_m^3}\, e^{-\left(\frac{v}{v_m}\right)^2} dv \qquad (563)$$

Die Ausrechnung mittels partieller Integration liefert

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, v_m = 1{,}128 \cdot v_m \qquad (564)$$

Infolge der Unsymmetrie der Verteilungskurve (Bild 240) ist also der arithmetische Mittelwert der Geschwindigkeit um 12,8 % größer als der wahrscheinlichste Geschwindigkeitswert v_m.

b) <u>Der Effektivwert:</u> Der Rechnungsgang ist im Prinzip der gleiche wie unter a), nur muß über die <u>Quadrate</u> der einzelnen Geschwindigkeiten summiert werden. Der Beitrag der Geschwindigkeitsgruppe v zum Quadrat des Effektivwertes wird dann $dN \cdot v^2$, und der Effektivwert selbst ergibt sich aus

$$v_e^2 = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN = \int_0^\infty v^2\, M(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{v^4}{v_m^3}\, e^{-\left(\frac{v}{v_m}\right)^2} dv$$

Die Integration liefert

$$v_e^2 = \frac{3}{2}\, v_m^2 ,$$

und es folgt

$$v_e = \sqrt{\frac{3}{2}}\; v_m = 1{,}223 \cdot v_m \qquad (565)$$

Auch der Effektivwert der Geschwindigkeit ist also größer als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_m. Mit Hilfe des Effektiv-

wertes kann nunmehr ein direkter Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitsverteilung und Gastemperatur hergestellt werden.

7. Beziehungen zwischen Geschwindigkeitsverteilung und Gastemperatur: Da mit Gl. (555) bereits ein Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen Energie der Molekeln und der Gastemperatur gegeben ist, lassen sich sofort folgende Beziehungen hinschreiben:

a) effektive Geschwindigkeit (s. auch Gl. 556)

$$v_e = \sqrt{\frac{3 k T}{m}} \tag{566a}$$

b) wahrscheinlichste Geschwindigkeit

$$v_m = \sqrt{\frac{2}{3}}\, v_e = \sqrt{\frac{2 k T}{m}} \tag{566b}$$

c) mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, v_m = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} \tag{566c}$$

Für sämtliche Geschwindigkeitswerte charakteristisch ist die Proportionalität mit $\sqrt{T}$.

8. Das Modell harter, elastisch zusammenstoßender Kugeln: Die oben getroffene Vereinbarung, daß bei einem Zusammenstoß zwischen zwei Molekeln eine momentane Impuls- und Energieänderung erfolgt, idealisiert den wahren Sachverhalt durch vollständige Vernachlässigung der Natur der Kräfte, die bei einem derartigen Zusammenstoß wirken. Da jedoch diese Vereinfachung historisch begründet ist und auch schon durch eine ganz elementare Rechnung brauchbare Ergebnisse liefert (vgl. [55] 4.), wollen wir zunächst wieder von dieser Fiktion ausgehen. Später werden wir dann sehen, welche Korrekturen anzubringen sind.

Das der Vorstellung des momentan wirkenden Stoßes am besten entsprechende Molekelmodell ist das der harten und vollkommen elastischen Kugel [1]. Stoßen zwei solche Kugeln zusammen, so werden beide leicht deformiert. Dadurch entstehen Kräfte elastischer Natur, die Impuls- und Energieänderungen der Stoßpartner

1) In praxi haben wir z.B. beim Billardspiel ein derartiges Modell vor uns.

verursachen. Da diese Kräfte (z.B. bei Elfenbeinkugeln) sehr stark mit der Deformation anwachsen, ermöglichen im allgemeinen schon sehr kleine Deformationen eine endliche Impulsübertragung in sehr kurzer Zeit. Mit wachsender Starrheit der Kugeln wird sich folglich die Stoßdauer dem Werte Null nähern. Vernachlässigt man nun die verschwindend kleine Deformation der Kugel gegenüber dem Kugelradius und setzt den Abstand zweier Molekeln voneinander im Moment des Stoßes gleich Null, so ist bei verschieden groß angenommenen Molekeln (Radien R_1 und R_2) ein Zusammenstoß nur dann möglich, wenn sich die Mittelpunkte der Modellkugeln bis auf einen Abstand von $b = R_1 + R_2$ angenähert haben (Bild 241).

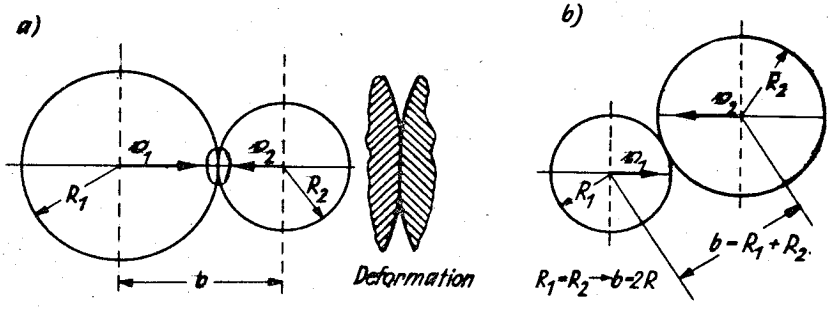


Bild 241
Modell harter, elastisch stoßender Kugeln
a) Zentraler Stoß b) Nichtzentraler Stoß

Diese Betrachtung gilt sowohl für den zentralen Stoß (Bild 241a) als auch für den nichtzentralen Stoß (Bild 241b).

9. Mittlere freie Weglänge: Zu einem wichtigen Begriff führt die Frage nach der Strecke, die ein Gasteilchen zwischen zwei Zusammenstößen im Mittel zurücklegt. Wir verfolgen zu diesem Zweck das Schicksal einer großen Anzahl (N_0) Molekeln von einem soeben erfolgten Zusammenstoß an. Die Geschwindigkeit soll für alle Molekeln die gleiche sein. Da die Flugrichtung der Molekeln keinen Einfluß auf die Trefferwahrscheinlichkeit hat, können wir annehmen, daß alle Flugbahnen parallel zueinander verlaufen. Starten nun alle N_0 Molekeln im Zeitpunkt $t = 0$ von der Stelle $x = 0$ aus (Bild 242), so wird sich diese Schar nach Durchlaufen des Weges x auf die Zahl

$$N = N_0 - \Delta N$$

verringert haben, da die Zahl ΔN inzwischen einen Zusammenstoß

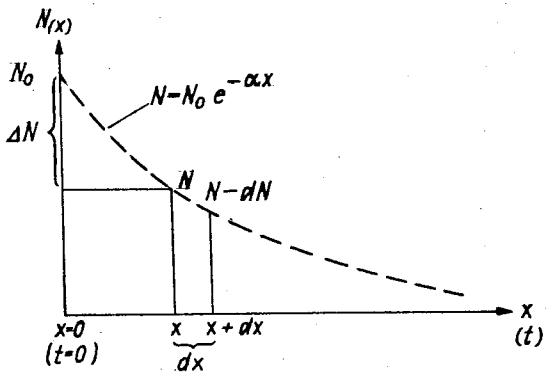


Bild 242
Zur Ableitung der Stoßhäufigkeit

erlitten hat, der die Gasteilchen aus ihrer ursprünglichen Bahn lenkt. Der Anteil ΔN scheidet damit aus der weiteren Betrachtung aus. Da nun die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes der Molekeln für jeden bei beliebigem x gelegenen Querschnitt gleich groß ist, können wir für die Änderung der Teilchenzahl auf einem differentiellen Wegstück dx (Bild 242) schreiben

$$dN = - N \alpha \, dx \, , \qquad (567)$$

wobei α ein noch zu bestimmender Proportionalitätsfaktor ist. Aus (567) folgt durch Integration das Gesetz für die Abnahme der noch nicht zusammengestoßenen Teilchen auf einem beliebigen Weg x:

$$N = c \cdot e^{-\alpha x}$$

Berücksichtigen wir, daß an der Stelle $x = 0$ noch alle N_0 Teilchen vorhanden sind, ergibt sich für die Integrationskonstante $c = N_0$. Damit lautet das Abnahmegesetz

$$N = N_0 \, e^{-\alpha x} \qquad (568a)$$

oder, wenn wir den Bruchteil der Teilchen angeben, die die freie Flugstrecke x „überlebt" haben:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\alpha x} \qquad (568b)$$

Gl. (568) gilt vollkommen analog auch für ähnlich gelagerte Probleme, wie z.B. das Abklingen einer elektromagnetischen Wellenstrahlung in absorbierenden Medien, die Abnahme der Dichte einer Elektronenstrahlung bei Absorption oder das zeitliche Abklingen der Radioaktivität.

Wir wollen nun versuchen, den Wert α mit der zu ermittelnden freien Weglänge λ in Beziehung zu setzen. Zu diesem Zweck fragen

wir nach der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer freien Weglänge zwischen x und x + dx (vgl. Bild 242). Die Zahl der auf dem Wegstück x bis x + dx ausscheidenden Teilchen ist gemäß (567)

$$dN = N \alpha \, dx$$

oder, wenn wir N nach (568) einsetzen,

$$dN = N_o \, \alpha \, e^{-\alpha x} dx$$

$$\frac{dN}{N_o} = \alpha \, e^{-\alpha x} dx \qquad (569)$$

Die mittlere freie Weglänge λ_m folgt nun durch Bildung des arithmetischen Mittels:

$$\bar{x} = \lambda_m = \int_0^\infty x \frac{dN}{N_o} = \int_0^\infty \alpha \, x \, e^{-\alpha x} \, dx = \frac{1}{\alpha} \qquad (570)$$

Der oben eingeführte Proportionalitätsfaktor α ist also gleich dem Kehrwert der mittleren freien Weglänge. Wir fragen nun nach dem Zusammenhang der mittleren freien Weglänge mit dem Molekelradius R und betrachten vorerst den allgemeinen Fall zweier Molekeln verschiedener Größe R_1 und R_2 (Bild 241a). Dieser Fall tritt vielfach in der Gasentladungsphysik auf, wo es sich z.B. um Zusammenstöße zwischen Elektronen oder Ionen einerseits und neutralen Molekeln andererseits handelt. Der Zusammenstoß der beiden Teilchen erfolgt wie vereinbart, wenn der Abstand ihrer Mittelpunkte

$$b \leq R_1 + R_2$$

wird. Da die Summe der beiden Radien maßgebend ist, können wir den Radius der einen Molekel auch auf Null zusammenschrumpfen lassen und dafür den Radius der anderen Molekel auf $R_1 + R_2$ vergrößern. Die Dichte der großen Molekelsorte sei n. Die punktförmigen Molekeln sollen nun in der oben beschriebenen Weise durch das aus den großen Molekeln gebildete Gas hindurchfliegen (Bild 243). Der Querschnitt dieses Molekularstrahles sei S. Eine Gasschicht der Dicke dx enthält dann n S dx Molekeln, deren Gesamtfläche in Strahlrichtung gesehen (Bedeckungsfläche B) gleich

$$B = n \, S \, \pi \, (R_1 + R_2)^2 \, dx$$

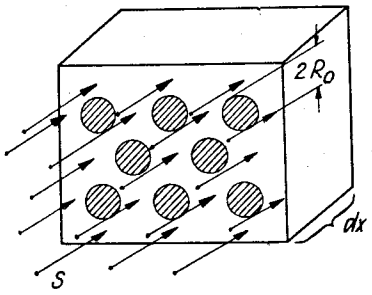


Bild 243
Zur Ableitung der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von der Molekelgröße

ist. Die Trefferwahrscheinlichkeit $(-\frac{dN}{N})$ für eine Punktmolekel ist, da nicht gezielt wird, eine rein geometrische: Sie ist gleich dem Verhältnis der Bedeckungsfläche zum Strahlquerschnitt, also

$$-\frac{dN}{N} = \frac{B}{S} = n\pi\,(R_1 + R_2)^2 dx \qquad (571)$$

Der Vergleich mit (567) gibt sogleich

$$\alpha = n\pi\,(R_1 + R_2)^2\ ,$$

und es folgt für die mittlere freie Weglänge

$$\lambda_m = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{n\pi\,(R_1 + R_2)^2} \qquad (572a)$$

Für den Spezialfall $R_1 = R_2 = R$, also bei Zusammenstößen von Gasmolekeln der gleichen Sorte, ergibt sich eine mittlere freie Weglänge

$$\lambda_m = \frac{1}{4\,n\pi\,R^2} \qquad (572b)$$

Korrektur: Bei der Ableitung der Gl. (572) wurde angenommen, daß sich die von den punktförmigen Teilchen getroffenen Molekeln der großen Sorte nicht vom Fleck bewegen. Das ist natürlich in Wirklichkeit nicht der Fall, da auch die großen Gasteilchen eine thermische Geschwindigkeit aufweisen. Die etwas umständliche ergänzende Rechnung, die unter Benutzung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung durchgeführt werden müßte, wollen wir uns sparen. Das Ergebnis lautet für Zusammenstöße zwischen verschieden großen Teilchen $(R_1 \neq R_2)$

$$\lambda_m = \frac{1}{\sqrt{2}\,n\pi\,(R_1 + R_2)^2} \qquad (573a)$$

und für Zusammenstöße zwischen gleichgroßen Teilchen, also der Gasmolekeln untereinander $(R_1 = R_2 = R)$

$$\lambda_m = \frac{1}{4\sqrt{2}\,n\pi\,R^2} \qquad (573b)$$

Wir erkennen also, daß sich die Gleichungen (573a,b) durch einen Faktor $1/\sqrt{2}$ von den vorher unter gewissen Vereinfachungen abgeleiteten Gleichungen (572a,b) unterscheiden.
Wird ein Gas speziell von Elektronen durchsetzt, so kann infolge $R_e \ll R$ der Radius der Elektronen (R_e) gegen den Radius der Gasteilchen (R) vernachlässigt werden. Da ferner die Geschwindigkeit der Elektronen gegenüber der Geschwindigkeit der Gasteilchen sehr groß ist, kann man nun die Gasmolekeln während der Flugzeit der Elektronen als wirklich stillstehend betrachten. Die Gleichung für die mittlere freie Weglänge der Elektronen lautet dann

$$\lambda_m = \frac{1}{n\pi R^2} \qquad (573c)$$

Sie ist also um den Faktor $4\sqrt{2}$ größer als die Molekel-Weglänge im gleichen Gas.
Unberührt von allen Korrekturen bleibt die Tatsache, daß die mittlere freie Weglänge der Gasdichte n umgekehrt proportional ist. Bei konstanter Temperatur bedeutet dies, daß die freie Weglänge auch dem Gasdruck p umgekehrt proportional ist (entsprechend Gl. 557). Ändert sich dagegen die Temperatur T, so muß man berücksichtigen, daß die Dichte n proportional p/T ist. Es kommt also letzten Endes auf die Dichte und nicht auf den Druck an!
10. Stoßzahl: Die Anzahl der Stöße, die eine Molekel in der Zeiteinheit (1 Sekunde) erleidet, ist gegeben durch

$$\nu = \frac{\bar{v}}{\lambda_m} \left[s^{-1}\right] \qquad (574)$$

In Worten: Eine Molekel legt je Sekunde eine Strecke zurück, die zahlenmäßig der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ entspricht. Infolge der Zusammenstöße zerfällt diese Strecke in ν Teilstrecken, deren Mittelwert gleich der mittleren freien Weglänge sein muß.
11. Der Wirkungsquerschnitt: In vielen Fällen, insbesondere bei der später noch folgenden Betrachtung von Elektronen und Ionen in Gasen, ist die Einführung einer Größe Q anstelle der mittleren freien Weglänge zweckmäßiger. Man definiert

$$Q = \frac{1}{n\lambda} \qquad (575a)$$

und nennt Q den Wirkungsquerschnitt. Setzen wir für λ die mittlere freie Weglänge nach (573) ein, so gilt für Stöße zwischen Molekeln ein und desselben Gases ($R_1 = R_2 = R$)

$$Q_{Mol} = 4\sqrt{2} \cdot \pi R^2 = 17{,}8 \cdot R^2 \qquad (575b)$$

und für Elektronenstöße ($R_e \ll R$)

$$Q_{El} = \pi R^2 \qquad (575c)$$

Wir erkennen also, daß der Wirkungsquerschnitt Q mit der Größe der durch den Molekel-Mittelpunkt gelegten Schnittfläche (πR^2) zusammenhängt. Im Falle stoßender Elektronen ist der Wirkungsquerschnitt sogar gleich dieser Schnittfläche. Von Wichtigkeit ist, daß der Wirkungsquerschnitt die Größe der gestoßenen Teilchen (Molekeln) selber erfaßt und nicht mehr, wie die mittlere freie Weglänge, von der Teilchendichte n abhängt. Die Messung der mittleren freien Weglänge gestattet mit Hilfe von (575a) die Ermittlung der Molekelgröße. Zur Messung von λ und damit von Q eignen sich verschiedene Verfahren. So kann man beispielsweise die innere Reibung des Gases ausnutzen, indem man eine drehbar aufgehängte Scheibe in das Gas bringt und aus der Dämpfung der Rotationsschwingungen λ ermittelt. Außerdem läßt sich die freie Weglänge auch über die Wärmeleitfähigkeit oder über die Diffusion des Gases bestimmen.
Die Ergebnisse derartiger Messungen an einigen Gasen sind in Tafel 3 angegeben.

Tafel 3
Mittlere freie Weglänge und Wirkungsquerschnitt verschiedener Gase

Gas	λ[m] ($p = 1$ Torr, $T = 273^\circ$K)	$Q\left[m^2\right]$ ($n = 3{,}54 \cdot 10^{+22} m^{-3}$)	R [m]
He	$13{,}7 \cdot 10^{-5}$	$2{,}07 \cdot 10^{-19}$	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$
Ne	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$	$2{,}95 \cdot 10^{-19}$	$1{,}23 \cdot 10^{-10}$
H_2	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}32 \cdot 10^{-19}$	$1{,}37 \cdot 10^{-10}$
O_2	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$	$5{,}8 \cdot 10^{-19}$	$1{,}80 \cdot 10^{-10}$

12. Die Sutherlandsche Theorie: Bei Annahme des Modells harter, elastisch zusammenstoßender Kugeln ergibt die Gleichung für die mittlere freie Weglänge und den Wirkungsquerschnitt vollständige Unabhängigkeit von der Geschwindigkeit der Molekeln und damit auch von ihrer Temperatur. Messungen, zuerst von Sutherland durchgeführt, zeigten jedoch, daß die freie Weglänge eines Gases auch dann noch von der Temperatur abhängt, wenn die Dichte (n) des Gases konstant gehalten wird. Sutherland stellte diese Abhängigkeit der Weglänge von der Temperatur durch folgende Formel dar:

$$\lambda = \frac{\lambda_\infty}{1 + \frac{C}{T}} \qquad (576)$$

Dabei ist also λ_∞ der Grenzwert, dem die Weglänge λ bei unendlich hoher Temperatur zustrebt, und C eine Konstante des betreffenden Gases (Sutherlandsche Konstante). Für Luft gilt C = 113°K. Die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge verläuft in Luft entsprechend Bild 244. Der hier beschriebene Sachverhalt zeigt deutlich, daß das Modell harter, elastisch stoßender Kugeln zu einfach ist. Man muß vielmehr annehmen, daß die Einwirkung zweier Molekeln aufeinander durch elektrische Kraftfelder vermittelt wird. Jede Molekel ist zwar ein nach außen hin neutrales Gebilde, d.h., durch eine die Molekel umhüllende Fläche kann integral kein Kraftlinienfluß hindurchtreten. Jedoch können Streufelder der irgendwie innerhalb der Molekeln verteilten Punktladungen beider Vorzeichen für

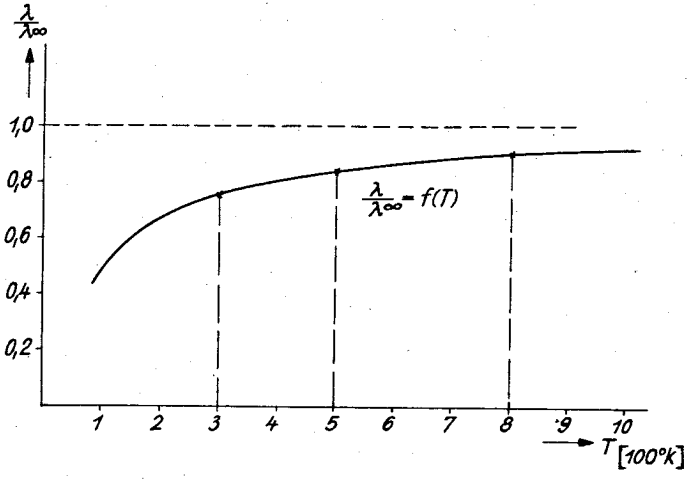


Bild 244
Abhängigkeit der freien Weglänge von der Temperatur für Luft

elektrische Kraftwirkungen verantwortlich gemacht werden. Dabei können die Streufelder von zweiter (Dipol-Felder), vierter (Quadrupol-Felder) und höherer Ordnung sein. Sie veranlassen in jedem Falle, daß der Zusammenstoß zweier Teilchen "weich" gemacht wird, da die genannten Kraftfelder bereits in angemessener Entfernung auf die Stoßpartner wirken. Die freien Flugstrecken stoßen daher nicht im scharfen Winkel aneinander (Bild 245a), sondern in parabel- oder hyperbelartig abgerundeten Bögen (Bild 245b). Streng genommen reicht die Kraftwirkung der Streufelder bis ins Unendliche, wenn sie auch mit einer hohen Potenz der Entfernung abnimmt. Die Annahme geradliniger Wegstrecken der Molekeln ist daher streng genommen auch falsch und sicher nur annähernd gültig.

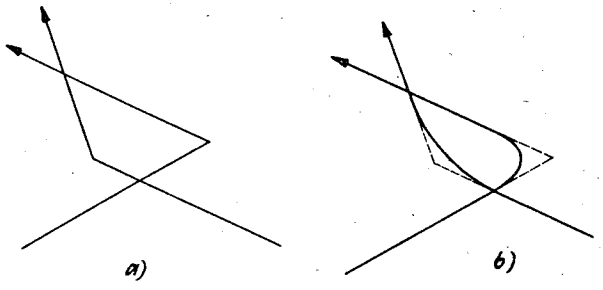


Bild 245
Flugbahn der Molekeln
a) bei hartem Stoß (große Geschwindigkeit)
b) bei weichem Stoß

Mit Hilfe unseres verbesserten Molekelmodells läßt sich jedoch die Sutherlandsche Beobachtung $\lambda = f(T)$ ungezwungen deuten: Die Kraft, die ein Teilchen im Felde eines anderen Teilchens erfährt, verursacht eine um so größere Ablenkung aus der ursprünglichen Flugbahn, je kleiner die Geschwindigkeit ist. Gemäß (566) wächst aber die Geschwindigkeit der Teilchen, wenn die Temperatur steigt. Also müssen die Bahnen, auf der sich die Teilchen bewegen, infolge der geringeren Ablenkung um so steifer werden. Wenn sich die elektrischen Kräfte schon bei neutralen Teilchen (Molekeln) bemerkbar machen, so wird dies bei geladenen Teilchen (Elektronen oder Ionen!) um so mehr der Fall sein. Es treten dann ganz erhebliche Veränderungen der freien Weglänge mit der Geschwindigkeit der Teilchen zutage. Diese Betrachtungen stellen wir jedoch für später zurück.

13. Diffusion: Jedes Gas hat das Bestreben, einen ihm zur Verfügung stehenden Raum mit überall konstanter Dichte auszufüllen.

Dabei ist allerdings die Abwesenheit äußerer Kraftfelder (z.B. der Schwerkraft) Voraussetzung. Vom Standpunkt der hier behandelten kinetischen Gastheorie aus ist diese Erscheinung bei der Ausbreitung eines Gases das Ergebnis der mit großer Geschwindigkeit erfolgenden thermischen Zickzack-Bewegungen der Molekeln. Man nennt diesen Vorgang des Auseinanderfließens Diffusion. Er beschränkt sich nicht nur auf Gase, sondern ist auch bei flüssigen und festen Körpern zu beobachten [1]. Nur geht dort die Diffusion infolge des größeren Reibungswiderstandes entsprechend langsamer.

Bei Gasen ist der Reibungswiderstand der Molekeln gegeneinander viel kleiner und daher die Diffusionsströmung wesentlich schneller. Die Ausbreitung selbst erfolgt stets in Richtung des größten Dichteabfalls.

> Diffusion ist Wanderung von Materie unter dem Einfluß eines von Null verschiedenen Dichtegradienten.

Dichtegefälle entstehen stets dann, wenn sich irgendwo im Raum eine Quelle oder Senke von Molekeln befindet. Eine Quelle (Senke) liegt vor, wenn einem Gas an einer Stelle dauernd eine bestimmte Gasmenge zugeführt (entzogen) wird. So kann man z.B. eine Flüssigkeitsoberfläche, von der ständig Molekeln abdampfen, als Quelle bezeichnen. Eine stark gekühlte Wandfläche, an der sich Molekeln mit größerem Dampfdruck kondensieren, wirkt demgemäß dagegen als Senke. Dasselbe gilt auch für Elektroden, die in Gasentladungen Ionen oder Elektronen anziehen und als Ladungsträger aus dem Gas entfernen.

Das Gesetz der Diffusionsströmung läßt sich in der Form schreiben

$$\zeta = - D \operatorname{grad} n \,, \qquad (577)$$

wenn ζ die Dichte des Diffusionsstromes (=Teilchenzahl, die je Zeiteinheit durch die Flächeneinheit senkrecht hindurchströmt), n die räumlich veränderliche Teilchendichte und D den Diffusionskoeffizienten bedeuten. Für D gibt die kinetische Gastheorie den einfachen Ausdruck

$$D = \frac{\bar{v}\lambda}{3} \qquad (578)$$

1) Z.B. Vermischung zweier verschiedener Metalle, die aneinandergrenzen. Man kann feststellen, daß sich die ursprünglich scharfe Grenze zwischen beiden Metallen mit der Zeit verwischt.

Hier ist $\overline{v}$ der arithmetische Mittelwert der thermischen Geschwindigkeit (Gl. 566c) und λ die mittlere freie Weglänge bei 1 Torr und 273°K nach Tafel 3. Die Ableitung der Gleichungen (577) und (578) wird Gegenstand einer Übungsaufgabe sein. Abschließend sei noch bemerkt, daß man die Diffusion in die Gruppe der sogenannten Transportvorgänge der kinetischen Gastheorie einreiht, da sie stets mit einem Transport von Materie verknüpft ist. Hierzu zählen u.a. auch die innere Reibung (Impulstransport) und die Wärmeleitung (Energietransport).
Mit diesen Betrachtungen wollen wir den Abschnitt über den Aufbau der Gase bzw. die kinetische Gastheorie zu einem vorläufigen Abschluß bringen. Einige wesentliche Ergänzungen werden später bei der Behandlung von Ladungsträgern in Gasen folgen.

[56] Feste Körper

1. Kennzeichnung: Während bei Gasen die Molekeln frei beweglich sind und sich - abgesehen von kurzzeitigen Zusammenstößen - in beschleunigungsfreien Bahnen bewegen, sind im festen Körper die Bausteine fest verankert. Die Röntgenanalyse zeigt, daß alle echten festen Körper eine Kristallstruktur besitzen. Demnach ist z.B. Glas kein echter fester Körper, da es keine Kristallstruktur zeigt. Man zählt es daher zu den Flüssigkeiten von allerdings sehr viel größerer Zähigkeit (unterkühlte Flüssigkeit!). Mit der Kristallstruktur hängt auch die Existenz eines definierten Schmelzpunktes zusammen. Das amorphe Glas beispielsweise besitzt keinen solchen Schmelzpunkt, sondern seine Viskosität nimmt mit steigender Temperatur stetig zu.

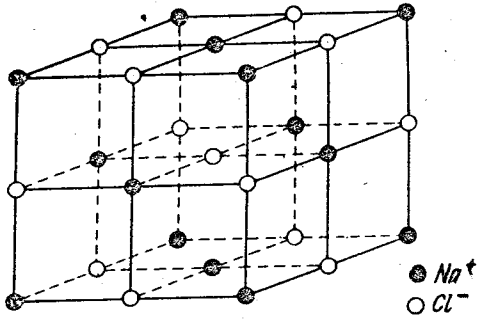


Bild 246
Räumliches Gittermodell des Kochsalzes

2. Kristallgitter, Kristalltypen, Gitterkonstante: Die äußere regelmäßige Form der Kristalle wird durch eine gitterartige Anordnung der Bausteine verursacht. Als Bausteine kommen in Betracht: neutrale Molekeln, positive Ionen und - abwechselnd angeordnet - positive und negative Ionen. Ein Schulbeispiel für den Aufbau eines solchen Ionengitters ist das NaCl, dessen schematische

Anordnung Bild 246 zeigt. Auch im Kristallgitter gibt es natürlich eine Molekularbewegung. Die Gitterbausteine fliegen aber nicht wie Gasmolekeln in Zick-zack-Bahnen herum, sondern schwingen um ihre feste Normallage im Gitter.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen heteropolaren und homöopolaren Kristallen. Die erste Gruppe umfaßt die aus Ionen beider Polaritäten aufgebauten Kristalle (z.B. Steinsalz besteht aus Na^+- und Cl^--Ionen), die zweite Gruppe ist lediglich aus positiven Ionen und Elektronen aufgebaut. Die letzteren sind entweder als Elemente der Gitterbindung fest mit eingebaut, oder sie sind vom Atomrest vollständig abgetrennt und daher zwischen den Ionen frei beweglich. Ein solcher Stoff besitzt eine gute elektrische Leitfähigkeit (Cu,Al). Die Ionen dagegen sind fest an ihre Gitterplätze (Knotenpunkte) gebunden, so daß also in der Regel kein Massetransport wie bei der Elektrolyse in Flüssigkeiten stattfindet. Den mittleren Abstand zweier Gitterpunkte, die mit je einem Ion besetzt sind, bezeichnet man als Gitterkonstante. Es versteht sich von selbst, daß zur Gruppe der homöopolaren Kristalle sämtliche Metalle gehören.

3. Elektronendichte und Gitterkonstante von Kupfer: Bei der Abschätzung der Elektronendichte gehen wir davon aus, daß die in der Volumeneinheit (1 m^3) vorhandene Anzahl von Metallatomen gleich der Anzahl n der freien Elektronen ist. Ein m^3 Kupfer hat eine Masse von $M_{Cu} = 8900$ kg, die Massenzahl ist A = 63. Für ein Cu-Atom folgt also eine Masse von

$$m_{Cu} = A \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} = 1{,}05 \cdot 10^{-25}\ \text{kg}$$

Im Volumen V = 1 m^3 müssen sich demzufolge

$$n = \frac{M_{Cu}}{m_{Cu}} = \frac{8900}{1{,}05} \cdot 10^{25} = 8{,}5 \cdot 10^{28}$$

Atome und vereinbarungsgemäß die gleiche Anzahl Elektronen befinden.

Bei der Berechnung der Gitterkonstanten gehen wir davon aus, daß auf 1 m Länge $1/\delta$ Gitterpunkte entfallen, wenn δ den mittleren Abstand zweier Gitterpunkte angibt (Kubisches Gitter). Die Anzahl der Gitterpunkte pro Volumeneinheit (1 m^3) ist dann $1/\delta^3$. Diese Zahl aber muß gleich der oben berechneten, insgesamt vorhandenen Anzahl der Atome (bzw. Elektronen) sein. Es gilt also

$$\frac{1}{\delta^3} = n \ ,$$

so daß sich für den mittleren Abstand zweier Gitterpunkte bzw. für die Gitterkonstante der Wert

$$\delta = n^{-\frac{1}{3}} = 2{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

ergibt. Sie liegt also bei Metallen in der Größenordnung der Atomdurchmesser, was auf eine sehr dichte Packung der Gitterbausteine schließen läßt. Infolge des sehr kleinen Abstandes sind die Coulombschen Abstoßungskräfte im Kristallgitter von Metallen sehr groß. Für die Einhaltung des Gleichgewichtes sorgen jedoch die früher schon erwähnten Austauschkräfte.
Berechnen wir δ vergleichsweise für ein Gas bei Normalbedingungen, so ergibt sich bei einer Gasdichte von $n = 2{,}7 \cdot 10^{-25}$ m^{-3} der Wert

$$\delta = n^{-\frac{1}{3}} = 33 \cdot 10^{-10} \text{ m} \ .$$

Die Gasatome sind also im Mittel ca. 15mal weiter als die Metallatome voneinander entfernt. Die Annahme von Austauschkräften kann deshalb für Gase entfallen. Aus dieser Feststellung lassen sich zwei sehr bedeutsame Schlüsse ziehen:

a) Bei festen Körpern liegen die Atome so dicht nebeneinander, daß eine gegenseitige Beeinflussung ihrer Termschemata zu erwarten ist.
b) Infolge der sehr geringen mittleren Elektronenabstände ist anzunehmen, daß die Elektronenbewegung den elektrostatischen Kräften des gesamten Elektronenkollektivs unterliegt und somit zwangsläufig für die Elektronen die klassische Statistik versagt.

Wir wollen nun die genannten beiden Erscheinungen etwas eingehender untersuchen.
4. Störung der Elektronenterme: Die Elektronentheorie der Metalle schließt unmittelbar an die Vorstellungen über den Atombau (vgl. 1. Kapitel) an und überträgt diese auf die komplizierteren Verhältnisse der festen Körper. Wir wissen, daß die Energieniveaus nur dann exakt feststehende Terme sind, wenn das betreffende Atom keinen fremden Störungen unterliegt. Derartige Fremdein-

flüsse sind beispielsweise elektrische und magnetische Felder benachbarter Teilchen. Für Gase tritt infolge der relativ großen Abstände der Atome voneinander eine gegenseitige Beeinflussung nicht oder nur vernachlässigbar schwach auf. Bei Metallen dagegen sind, wie bereits gesagt, die Gitterpunktabstände so klein, daß sich die Atome im Aufbau ihres Termschemas erheblich stören können. Sind die derartige Störungen verursachenden Felder in ausreichender Größe vorhanden, so tritt eine Aufspaltung der Energieniveaus oder Terme ein. Diese zerfallen in eine außerordentlich dichte Folge von sehr vielen einzelnen Energiestufen, so daß aus den früher absolut scharfen Energiewerten der Terme kontinuierliche Bänder entstehen. Ein solches (eindimensionales) Energiebändermodell zeigt schematisch Bild 247, dem erwartungsgemäß nicht wie früher ein Linienspektrum, sondern ein Bandspektrum entspricht. Die Energiebänder haben eine ähnliche Bedeutung wie die entsprechenden Elektronenschalen der einzelnen Atome. Wie die dem Atomkern am nächsten liegenden Schalen sind auch die am tiefsten liegenden Terme oder Bänder mit Elektronen voll besetzt, während die oberen Bänder entsprechend der Stellung im Periodensystem der Elemente nur teilweise oder gar nicht angefüllt sind (vgl. Bild 247). Es ist daher auch üblich, die Energiebänder ebenso wie Elektronenschalen mit K, L, M usw. zu bezeichnen. Je tiefer ein Term liegt, um so weniger reagiert er auf Störungen von außen. Die tiefsten Terme, den Röntgenstrahlen entsprechend mit K und L bezeichnet, bleiben aus diesem Grunde praktisch unaufgespaltet. Die oberen Terme, insbesondere die durch das Valenz- oder Leuchtelektron bestimmten, sind dagegen am meisten aufgespaltet. Die Energiebänder werden demzufolge nach unten zu schmaler, während sich die freien Zwischenräume verbreitern.

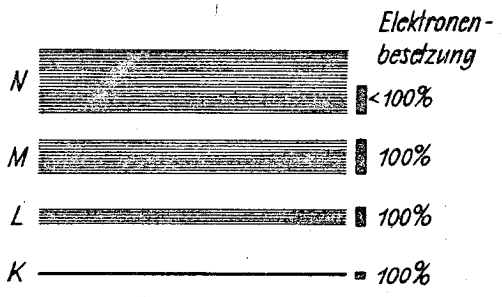


Bild 247
Energiebändermodell

Die Aufspaltung der Terme ist aber auch um so größer, je dichter die Atome im Kristallgitter gepackt sind. Quantenmechanisch läßt sich berechnen, daß jeder Term grundsätzlich in soviel dicht aufeinanderfolgende Einzelniveaus zerfällt, wie Atome in dem betrachteten Komplex vorhanden sind. Das einzelne Atom bzw. Ion des Kristalles ist demnach ein nicht mehr allein zu betrachtendes Individium. Es bildet vielmehr einen Bestandteil des gesamten Kristallgefüges, dessen Ausdehnung (Atomzahl) auch die Verbreiterung der Energieniveaus und so ihre Struktur maßgeblich bestimmt.

Bei freien Atomen (Gas) gibt es einen Term, der durch zwei Leuchtelektronen besetzt ist, während alle darüber liegenden Terme (beim nicht angeregten Atom) leer bleiben. Ähnlich sind die Verhältnisse auch im Kristall. Es gibt dort ein Energieband, das sogenannte Grund- oder Valenzband G, das noch mit Elektronen besetzt ist, während sich darüber nur vollkommen leere Bänder befinden. Die charakteristischen Metalle zeichnen sich nun dadurch aus, daß bei ihnen dieses Grundband nur zur Hälfte mit Elektronen besetzt wird. Es ist dies eine Eigentümlichkeit gerade der Metalle, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Die nur 50%ige Besetzung des Grundbandes bedingt, daß die dort eingelagerten Elektronen als frei beweglich angesehen werden können, denn eine geringe (thermische oder elektrische) Energiezufuhr kann die in den oberen Teilniveaus des Bandes sitzenden Elektronen anheben und in ein höheres Energieniveau bringen. Mit anderen Worten, die Elektronen eines noch nicht voll besetzten Bandes können kinetische Energie aufnehmen. Das Grundband wird dadurch zum „Leitband".

5. Elektronengas und klassische Statistik: Da das Grundband der Metalle nur zur Hälfte besetzt ist, befinden sich darin n Elektronen je m^3, wenn theoretisch 2n Elektronen Platz hätten. Diese n Elektronen bezeichnet man als quasifrei, denn innerhalb des Kristalles sind sie so frei beweglich wie etwa die Molekeln eines Gases. Man spricht aus diesem Grunde auch von einem Elektronengas.

Betrachten wir die Geschwindigkeitsverteilung dieses Elektronengases, so gibt es allerdings einen sehr wesentlichen Unterschied zum normalen Gas: Die klassisch begründete Maxwell-Verteilung verliert für das Elektronengas ihre allgemeine Gültigkeit!

Sie gilt zwar noch für ein Elektronengas im Hochvakuum [1], sie gilt auch noch im sogenannten Plasma einer Nieder- oder Hochdruckentladung, sie versagt jedoch für das Elektronengas im Innern eines gut leitenden Metalls. Dieser Befund ist experimentell begründet. Er hängt z.B. mit der spezifischen Wärme des Metalls zusammen, zu der das Elektronengas einen gut meßbaren Anteil liefern müßte, der experimentell jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

Wir wollen das Versagen der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung mit Hilfe der klassischen Statistik begründen, die sich in der kinetischen Gastheorie so gut bewährt hat.

Bei Gültigkeit der klassischen Statistik müßte für Zimmtertemperatur (etwa $T = 300^{\circ}K$) die effektive Geschwindigkeit der Elektronen wie die eines Gases durch

$$v_e = \sqrt{\frac{3 k T}{m}}$$

gegeben sein. Setzen wir die Zahlenwerte für k, T und m ein, so ergibt sich

$$v_e/\frac{m}{s} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{0{,}91 \cdot 10^{-30}}} = 1{,}17 \cdot 10^5$$

Erinnern wir andererseits an die mit der Masse m und der Geschwindigkeit v_e durch die Beziehung (Gl. 551)

$$\lambda = \frac{h}{m\, v_e}$$

zusammenhängende de-Broglie'sche Materiewellenlänge λ, so ergibt die Rechnung mit obigen Wert für v_e

$$\lambda/m = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-34}}{0{,}91 \cdot 10^{-30} \cdot 1{,}17 \cdot 10^5} = 6{,}2 \cdot 10^{-9}$$

oder

$$\lambda = 6{,}2 \text{ nm}$$

Für die mittlere Entfernung der Gitterpunkte, die ja auch den mittleren Abstand der Elektronen voneinander vorschreibt, hatten wir unter [56] 3. gefunden

$$d = 0{,}23 \text{ nm}$$

---

1) Z.B. vor einer Glühkatode

Der Vergleich gibt

$$\lambda \gg \delta \qquad (579)$$

Führen wir die gleichen Betrachtungen formal für ein Gas, z.B. für Helium, durch, so ergibt Gl. (551) unter Berücksichtigung von $m_{He} = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ kg und $\overline{v}_{He} = 1{,}2 \cdot 10^{3}$ m/s den Wert

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} = 0{,}085 \text{ nm}$$

Andererseits hatten wir für Gase den Durchschnittswert

$$\delta = 3{,}3 \text{ nm}$$

gefunden. Der Vergleich liefert jetzt also

$$\lambda \ll \delta$$

Dies ist aber gerade die Voraussetzung für die Gültigkeit der kinetischen Gastheorie, denn ihre Formeln sind auf der Annahme gegründet, daß die durch λ beschriebene Ausdehnung der Teilchen sehr klein ist gegenüber ihrem gegenseitigen mittleren Abstand. Für das Elektronengas in Metallen ist, wie aus (579) ersichtlich, diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt. Wir dürfen also nicht mit langen, störungsfreien Flügen der Metallelektronen innerhalb des Kristallgitters rechnen, da das Wellenfeld der Materiewellen weiter in den Raum hinaus greift und gleichzeitig eine größere Anzahl von Elektronen beeinflußt. Die Kopplung der Teilchen untereinander wird dadurch weitaus intensiver, als sie in der klassischen Gastheorie zulässig ist. Man bezeichnet diesen Zustand der gegenseitigen Beeinflussung als Entartung der Gase.

Das Elektronengas im Metall ist also bei normalen Temperaturen entartet. Erst bei sehr viel höheren Temperaturen hört die Entartung auf, da mit steigender Temperatur die Länge der Materiewelle (λ) sinkt (wegen $\lambda = \frac{h}{m\,v}$!).
Die Entartungstemperatur liegt für das Elektronengas in Metallen in der Größenordnung von 10^5 °K, während sie bei den Molekelgasen infolge ihrer relativ großen Masse mit etwa 0,1 °K fast den absoluten Nullpunkt erreicht.

6. Die Fermi-Statistik: Für entartete Gase gilt nicht mehr die Maxwell-Verteilung, da die hierfür nötigen Voraussetzungen fehlen,

sondern die sogenannte Fermi-Verteilung oder Fermi-Statistik. Der grundsätzliche Unterschied zwischen beiden Verteilungssätzen ist folgender:

Maxwell-Statistik: Die kinetischen Energien sämtlicher Teilchen streben bei Annäherung der Temperatur an den absoluten Nullpunkt ebenfalls nach Null. Betrachten wir also den früher schon angeführten Geschwindigkeitsraum (vgl. Bild 239), so bedeutet dies, daß für $T \longrightarrow 0$ alle Geschwindigkeitsvektoren $\wp$ kürzer und kürzer werden und schließlich auf den Betrag Null zusammenschrumpfen.

Fermi-Statistik: Im Gegensatz zur Maxwell-Verteilung streben hier die Teilchenenergien für $T \longrightarrow 0$ einem endlichen Wert zu, da nach dem Pauli-Prinzip auf jeder Energiestufe nur ein Elektronenpaar Platz findet. Man bezeichnet diesen Grenzwert der Energie als Nullpunktsenergie. Die Verteilung der Energie wird nach Quantengesetzen geregelt.

Die Berücksichtigung dieses für uns völlig neuartigen Gesichtspunktes und seine Einbeziehung in die Berechnung der Verteilungsfunktion ergibt die Fermi-Verteilung

$$\Delta N = \frac{8\sqrt{2}\,\pi\, V \cdot m^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}} \Delta\varepsilon \qquad (580)$$

Hierin ist ΔN die Gesamtzahl - nicht etwa ein Bruchteil - der Elektronen, deren kinetische Energie zwischen ε und $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ liegt. V ist das Volumen des betrachteten Metalls, m die Elektronenmasse und h wieder das Plancksche Wirkungsquantum. Die im Exponenten auftretende Größe μ ist eine Materialkonstante, die man als Fermi-Niveau oder auch aus später ersichtlichen Gründen als Fermi-Kante bezeichnet. Sie berechnet sich aus der Elektronendichte n im Metallgitter zu

$$\mu = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \qquad (581)$$

Für Kupfer beispielsweise ist $n = 8{,}5 \cdot 10^{28}\ m^{-3}$ und entsprechend

$$\mu = 1{,}12 \cdot 10^{-18}\ Ws = 7{,}0\ e\text{-}V$$

Da sich die Elektronendichte von Metallen nicht sehr wesentlich ändert, sind die μ-Werte sämtlich von der gleichen Größenordnung. Sie liegen etwa zwischen

$$\mu = 2 \ldots 7\ e\text{-}V$$

Am niedrigsten sind sie für die Alkalimetalle, weil dort die Elektronendichten wegen der relativ großen Gitterweiten klein sind.

7. Diskussion der Fermi-Verteilung: Wir gehen aus von Gl. (580) und schreiben

$$F(\varepsilon) = \frac{\Delta N}{\Delta \varepsilon} = C \frac{\sqrt{\varepsilon}}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}},$$

wobei C eine aus (580) hervorgehende temperaturunabhängige Konstante ist. Für den Grenzfall $T = 0\ ^\circ K$ folgt dann, wenn

$$\varepsilon < \mu: \quad e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} = e^{-\infty} = 0 \longrightarrow F(\varepsilon) = C\sqrt{\varepsilon}$$

$$\varepsilon > \mu: \quad e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} = e^{+\infty} = \infty \longrightarrow F(\varepsilon) = 0$$

Die Verteilungsfunktion für $T = 0\ ^\circ K$ ist in Bild 248 (Kurve a) grafisch dargestellt. Bildet man das Integral

$$\int_0^\infty \varepsilon\ F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\mu C\varepsilon^{3/2}\ d\varepsilon,$$

so erhält man die Nullpunktsenergie.

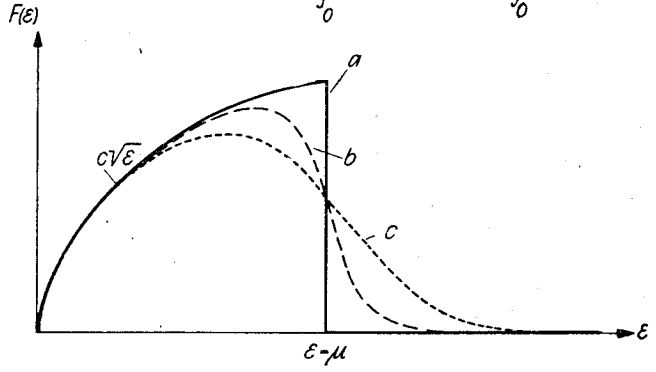


Bild 248
Verteilungsfunktion nach Fermi für
a) $T = 0^\circ K$; b) $T \approx 5000^\circ K$; c) $T \approx 10000^\circ K$

Solange der Vorrat an Elektronen ausreicht, sind in diesem Falle alle Energiezellen voll besetzt. In diesem Zustand ist das System außerstande, Energie abzugeben. Es

müßten dazu die Elektronen in noch tiefere Energieniveaus herabfallen, was jedoch infolge der vollständigen Besetzung aller verfügbaren Plätze nicht möglich ist. Mit Recht kann man daher diesem Zustand die Temperatur $T = 0\ ^{\circ}K$ zuordnen. Steigt die Temperatur T nun an, so tritt eine Auflockerung der Energieverteilung ein. Die Kurve verformt sich dann in der gestrichelt angedeuteten Art (Kurve b). Die vorher besetzten oberen Energieniveaus werden frei und dafür andere oberhalb der Fermi-Kante liegende leere Niveaus besetzt. Will man jedoch im Zeichenmaßstab deutliche Abweichungen erhalten, muß die Temperatur schon recht beträchtlich sein. Die eingezeichneten Kurven b und c gelten etwa für $T = 5000\ ^{\circ}K$ und $T = 10000\ ^{\circ}K$.
Erhöht sich die Temperatur noch mehr, so greift die Auflockerung immer weiter nach unten. Es werden aus den tieferen Niveaus Elektronen herausgeholt und damit hohe noch unbesetzte Niveaus oberhalb der Fermi-Kante angefüllt. Steigt die Temperatur schließlich soweit an, daß die Auflockerung bis an den Nullpunkt der Energieskala herangeht, so nähert sich die Fermi-Verteilung der klassischen Maxwell-Verteilung, und das Gas verliert seinen entarteten Charakter.
Es läßt sich ohne Schwierigkeit nachweisen, daß auch die Maxwell-Verteilung einen der Fermi-Verteilung ähnlichen Verlauf hat, wenn man sie nicht als Funktion der Geschwindigkeit, sondern als Funktion der kinetischen Energie auffaßt. Aus Gl. (561) folgt die Proportion

$$M(v)dv \sim v^2\, e^{-\left(\frac{v}{v_m}\right)^2} dv$$

Setzen wir den Ausdruck für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_m (Gl. 566b) ein, so wird daraus

$$M(v)dv \sim v\, e^{-\frac{m v^2}{2kT}} dv^2$$

Führen wir nun die kinetische Energie $\varepsilon = \frac{m}{2} v^2$, woraus die Proportionen $\sqrt{\varepsilon} \sim v$ und $d\varepsilon \sim dv^2$ folgen, so ergibt sich für die Maxwell-Verteilung als Funktion der kinetischen Energie

$$M(\varepsilon)d\varepsilon \sim \sqrt{\varepsilon}\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon$$

Für sehr kleine Energien ε wird die e-Funktion gleich 1,und die Verteilungsfunktion steigt mit $\sqrt{\varepsilon}$ proportional an. Das bedeutet aber, daß in diesem Falle die Maxwell- und Fermi-Verteilung gleichartig verlaufen.

8. Das Schottkysche Napfmodell: Das Elektronengas im Innern eines Metalles wird - wie schon erwähnt - als quasifrei bezeichnet. Es soll damit zum Ausdruck gebracht werden, daß sich die Elektronen zwar frei im Metall bewegen können, aber trotzdem noch immer den elektrostatischen Anziehungskräften der gitterartig angeordneten Metallionen unterliegen. Diese Anziehungskräfte sind es, die die Elektronen am Verlassen des Metalls hindern, was sonst vermöge ihrer kinetischen Energie und der gegenseitigen Abstoßung ohne weiteres möglich wäre. Schottky stellte diese Verhältnisse sehr instruktiv an dem von ihm erdachten Potential-Napfmodell dar: Die Elektronen - es handelt sich ausschließlich um die Elektronen im obersten Energieband, dem Leitband - füllen bei T = 0 °K einen Napf wie eine Flüssigkeit bis zu einer Höhe μ aus, die dem Fermi-Niveau entspricht (U_F, vgl. Bild 249).

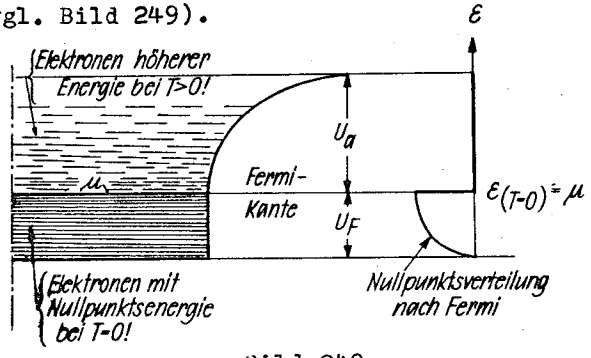


Bild 249
Das Schottkysche Napfmodell

Die Napfränder dagegen liegen höher als dieses Energieniveau, so daß ein Entweichen der Elektronen aus dem Napf verhindert wird. Der Napfrand selbst gibt den Potentialverlauf an der Metalloberfläche wieder und erlaubt es, auch die für den Elektronenaustritt geltenden Verhältnisse qualitativ zu erfassen. Insbesondere wird die Deformation des Randes durch ein äußeres elektrisches Feld modellmäßig wiedergegeben, so daß damit beispielsweise die wellenmechanische Begründung der Feldemission von Elektronen durchgeführt werden kann. Auf diese Fragen gehen wir jedoch erst später bei der Besprechung des Elektronenaustritts aus Metallen näher ein.

Mit wachsender Temperatur erhält eine steigende Anzahl Elektronen höhere Energien. Die oben besprochene Auflockerung der Nullpunktsverteilung macht sich dann im Napfmodell dadurch bemerkbar, daß über der Fermi-Kante eine nach oben zu mehr oder weniger rasch dünner werdende Atmosphäre von Elektronen lagert (Bild 248/249 gestrichelt). Die Auflockerung kann schließlich soweit führen, daß es einer meßbaren Zahl von Elektronen gelingt, den das Metallinnere vom Außenraum trennenden Potentialwall zu überspringen und aus dem Metall auszutreten. Es ist dies das Phänomen der glühelektrischen Emission, die ebenfalls später noch ausführlich behandelt wird.
Wir beschließen damit unsere Betrachtungen über den Aufbau der festen Körper, für die wir als Prototyp den Metallkristall gewählt haben. Grundsätzlich denselben Aufbau haben auch die als gute Isolatoren bekannten Stoffe, wie z.B. SiO_2. Weshalb diese Stoffe jedoch Nichtleiter sind, obwohl sie eine den Metallen ähnliche Kristallstruktur haben, werden wir später noch erörtern.

[57] Flüssigkeiten. Die theoretische Erforschung des Baues der echten Flüssigkeiten ist merkwürdigerweise noch recht wenig entwickelt. Wir beschränken uns daher der Vollständigkeit halber auf die Übermittlung der Erkenntnis, daß eine Flüssigkeit eine sehr dichte Packung von Atomen bzw. Molekeln darstellt, da ja die Dichte der Flüssigkeiten denen der kompakten Metalle viel näher kommt als denen der Gase. Insbesondere unterscheiden sich in dieser Hinsicht die geschmolzenen Metalle nur wenig von den festen Metallen.
Man faßt heute die Flüssigkeiten ebenfalls als kristalline Gebilde auf. Jedoch besitzen diese sehr viel Poren (Löcher, Hohlräume), die als Störstellen des Kristallaufbaues in Erscheinung treten. Die Kristallstruktur ist also nur in relativ kleinen Elementarbezirken vorhanden, die zudem auch noch einem dauernden statistischen Wechsel unterliegen. Man hat versucht, aus diesem Modell unter Ansatz geeigneter Verteilungsfunktionen einige wesentliche Eigenschaften der Flüssigkeiten abzuleiten (z.B. die Viskosität), wobei man zu durchaus befriedigenden Ergebnissen gelangte.

1. Nach dem Bohrschen Atommodell ist für Wasserstoff zu berechnen:
   a) Radius der Grundbahn (n = 1),
   b) Ionisierungsspannung,
   c) maximale Frequenz des Spektrums.
2. Es ist die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (Gl. 561) auf Grundlage der klassischen Statistik abzuleiten[1].
3. Mit Hilfe der Maxwellschen Verteilungsfunktion (Gl. 587) ist die Teilchenstromdichte Z der je Zeit- und Flächeneinheit auf eine ebene Wand aufprallenden Gasmolekeln zu ermitteln.
4. Die Dichte n eines Gases ändere sich linear in der x-Richtung (Bild 250). Wie hängt die Geschwindigkeit der Diffusion mit dem Dichtegefälle zusammen?

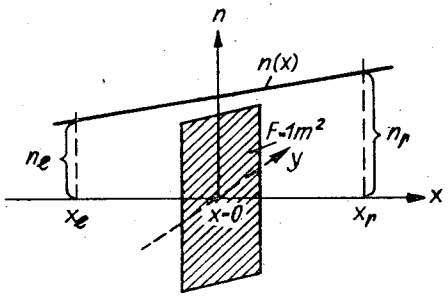


Bild 250
Zu Aufgabe 4

5. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Helium bei der Temperatur 100°C die Molekelgeschwindigkeit
   a) größer als 1000 m/s,
   b) kleiner als der mittlere Wert der Geschwindigkeit ($\bar{v}$) (bei Gültigkeit der Maxwellschen Verteilungsfunktion) ist?
6. Wie groß ist der Bruchteil der Argon-Atome, die bei T = 100°C und p = 760 Torr eine zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ cm und $6 \cdot 10^{-6}$ cm liegende freie Weglänge haben?
7. Wie groß ist die mittlere Materiewellenlänge von Elektronen bei Zimmertemperatur (300 °K)?
8. Wie hoch ist die Entartungstemperatur
   a) des Elektronengases im Kupfer ($\gamma = 8{,}9 \cdot 10^3$ kg m^{-3}, A = 63,6),
   b) von Helium bei p = 1 atm (A = 4,0),
   c) von Helium bei p = 5000 atm.

(Hinweis: Entartungskriterium ist $\lambda \approx \delta$, wobei $\delta = n^{-1/3}$ gilt!)

1) In diesem Falle wird keine selbständige Rechnung verlangt. Vielmehr soll anhand der Lösung der Rechnungsgang verfolgt werden.

9. Wie groß ist die gesamte Nullpunktenergie des Elektronengases (je Raumeinheit) eines Metalls, z.B. Natrium?

LÖSUNGEN

Lösungen zu den Übungsaufgaben des 1. und 2. Kapitels

1.a) $P = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r^2} = \frac{mv^2}{r}$ ⟶ Kräftegleichgewicht (Gl.545)

$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi r}{n}$ ⟶ Quantenbedingung (Gl.546)

Daraus folgt für n = 1 der Radius der Grundbahn zu

$$r_G = \frac{\varepsilon_o h^2}{\pi m q^2} = \underline{5{,}29 \cdot 10^{-11}\,m}$$

b) Energie, um <u>ruhendes</u> Elektron von r_G nach ∞ zu bringen:

$$W_{pot} = \int_{r_G}^{\infty} P\,dr = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_G} = \frac{mq^4}{4\varepsilon_o^2 h^2}$$

Da das Elektron schon Eigenenergie hat (W_{kin}), vermindert sich die aufzubringende Energie qU_i um

$$W_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_o r_G} = \frac{mq^4}{8\varepsilon_o^2 h^2} = \frac{1}{2} W_{pot}\,,$$

also wird

$$qU_i = W_{pot} - W_{kin} = \frac{mq^4}{8\varepsilon_o^2 h^2}$$

oder

$$U_i = \frac{mq^3}{8\varepsilon_o^2 h^2} = \underline{13{,}7\ V}$$

c) $\Delta W = hf = qU_i \qquad f = \frac{qU_i}{h} = \underline{3{,}32 \cdot 10^{15}\,Hz}$

2. Wir zerlegen die Geschwindigkeit v, deren Wahrscheinlichkeit, d.h. relative Häufigkeit, gefragt ist, in die 3 Komponenten ξ,

η, ζ eines beliebigen rechtwinkligen Systems im Geschwindigkeitsraum (Bild 251) und bezeichnen mit

$$f(\xi) \cdot d\xi \ , \quad f(\eta) \cdot d\eta, \quad f(\zeta) \cdot d\zeta$$

die relativen Häufigkeiten, mit der die ξ-Komponente in den Bereich zwischen ξ und $\xi + d\xi$ hineinfällt, und entsprechend die anderen Komponenten. Wegen der vollkommenen Isotropie müssen nämlich diese 3 Wahrscheinlichkeiten durch die gleiche Funktion f darzustellen sein, denn sonst wäre eine Richtung bevorzugt.

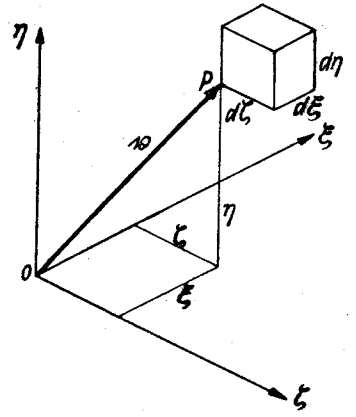


Bild 251
Zu Aufgabe 2

Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die 3 Komponenten von v sowohl im Bereich zwischen ξ und $\xi + d\xi$ als auch zwischen η und $\eta + d\eta$ und ferner auch zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ zu liegen kommen. Für diese „Sowohl-als-auch-Wahrscheinlichkeit" W gilt allgemein die Produktenregel [1].

In unserem Falle wird also

$$dW = f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\zeta) \cdot d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta = W^*(\xi,\eta,\zeta)\, d\omega \quad (582)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Formel ist die Unabhängigkeit der Einzelereignisse voneinander. Es muß also die Wahrscheinlichkeit des Eintreffens der ξ-Komponente zwischen ξ und $\xi + d\xi$ unabhängig davon sein, welche Größe gleichzeitig die η - oder ζ-Komponente hat. Diese Unabhängigkeit ist zwar hier nicht sogleich einzusehen, läßt sich aber exakt begründen, worauf wir hier verzichten.
Das Differential

$$d\omega = d\xi\, d\eta\, d\zeta \ ,$$

1) Beispiel aus dem Würfelspiel: Die Wahrscheinlichkeit, mit einem Würfel 6 zu werfen, ist 1/6. Die Wahrscheinlichkeit, mit 2 Würfeln 12 zu werfen, setzt voraus, daß beide Würfel die 6 zeigen, also ist W = 1/36.

das in Gl. (582) auftritt, stellt natürlich das Volumelement des Geschwindigkeitsraumes dar, und die in ihm liegenden Bildpunkte wollen wir zählen.
Wegen der Isotropie ist die durch (582) beschriebene Wahrscheinlichkeit der Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ richtungsunabhängig, so daß wir eine zweite Funktion W(v) einführen können, die mit dem elementaren Raum $d\omega$ multipliziert dasselbe ergeben muß wie Gl. (582).
Es wird also

$$W(v)\, d\omega = f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\zeta)\, d\omega \tag{583}$$

Da

$$v = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$$

ist, schreiben wir:

$$W(v^2) = W(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\zeta) \tag{584}$$

Damit haben wir eine Funktionalgleichung abgeleitet, die die beiden uns noch unbekannten Funktionen W und f (beide sind von den v-Komponenten ξ, η, ζ abhängig) miteinander verknüpft. Durch Lösung dieser Gleichung erhalten wir dann die Funktionen W und f selber. Es läßt sich sofort prüfen, daß nachstehender Ansatz die Gl. (584) befriedigt:

$$\left.\begin{aligned} f(\xi) &= \alpha\, e^{-(\beta\xi)^2} \\ f(\eta) &= \alpha\, e^{-(\beta\eta)^2} \\ f(\zeta) &= \alpha\, e^{-(\beta\zeta)^2} \end{aligned}\right\} \tag{585}$$

Damit ist die oben gestellte Aufgabe gelöst, soweit es sich um die Ermittlung der Funktionen $f(\xi)$, $f(\eta)$, $f(\zeta)$ aus der Funktionalgleichung (584) handelt.
Ergebnis: Die Funktionen f sind die Gaußschen Fehlerverteilungen, d.h., es sind diejenigen Funktionen, die in einer Meßreihe die Häufigkeiten der Abweichungen vom Mittelwert angeben.

Die Integrationskonstante α läßt sich durch die Forderung bestimmen, daß das von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckte Integral einer jeden f-Funktion gleich 1 sein muß. Dieses Integral beinhaltet die Wahrscheinlichkeit dafür, daß z.B. die ξ-Komponente zwischen $-\infty$ und $+\infty$ liegt, was ja der Gewißheit gleichkommt.

Wir haben also die Bedingung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)\, d\xi = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\beta\xi)^2}\, d\xi = 1 \quad ,$$

woraus folgt:

$$\alpha = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\beta\xi)^2}\, d\xi} = \frac{\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx} = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \qquad (586)$$

Damit lautet unsere Verteilungsfunktion für die Komponente

$$f(\xi) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-(\beta\xi)^2} \qquad (587)$$

Unter Benutzung von (584) erhalten wir dann auch die relative Dichte der Bildpunkte in Abhängigkeit von v allein:

$$W(v^2) = f(\xi) \cdot f(\eta) \cdot f(\zeta) = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} e^{-\beta^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$$

$$= \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} e^{-\beta^2 v^2} \qquad (588)$$

= Gauß-Verteilung, aber $v \geq 0$!

Um von dieser Dichteverteilung auf die uns interessierende Geschwindigkeitsverteilung zu gelangen, müssen wir sie noch mit dem Volumelement des Geschwindigkeitsraumes multiplizieren. Da wir die Zahl der Geschwindigkeiten, die zwischen v und v + dv liegen, kennenlernen wollen, müssen wir für das Volumelement $d\omega$ des v-Raumes den Raum zwischen den konzentrischen Kugeln mit den Radien v und v + dv setzen. Es wird also

$$d\omega = 4\pi v^2 dv$$

und damit:

$$\frac{dN}{N} = W(v^2)\, d\omega \ ,$$

so daß also schließlich unsere v-Verteilung übergeht in

$$\frac{dN}{N} = M(v)\, dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 v^2 e^{-(\beta v)^2} dv$$

oder

$$M(v)\,dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}(\beta v)^2\, e^{-(\beta v)^2}\, d(\beta v) \qquad (589)$$

Über die Bedeutung der Konstanten β verschafft uns folgende Überlegung Aufschluß: Nennen wir $\beta v = x$, so geht die Gleichung (589) über in

$$F(x)\,dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2\, e^{-x^2}\, dx \qquad (590)$$

Die durch sie dargestellte Kurve hat nebenstehend skizzierten Verlauf (Bild 252). Wir fragen nach der Lage des Maximums und bilden deshalb:

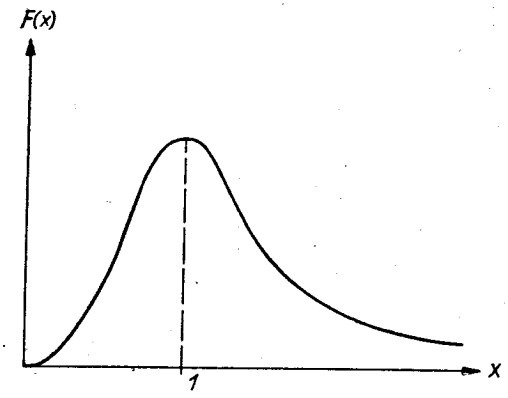


Bild 252

$$\frac{dF(x)}{dx} = 0$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}}(e^{-x^2}2x - e^{-x^2}x^2 2x)$$

Die Lösung ist $x_m = 1$. Die Verteilungskurve hat also bei $x=1$ ihr Maximum. Dem Maximum möge die Geschwindigkeit v_m entsprechen. Aus der Beziehung für die Lage des Maximums

$$\beta v_m = 1$$

folgt dann also:

$$\beta = \frac{1}{v_m} \qquad (591)$$

Damit schreibt sich dann die v-Verteilung in der zuerst von Maxwell aufgestellten Form:

$$dW = \frac{dN}{N} = M(v)\,dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_m^3} e^{-(\frac{v}{v_m})^2} dv \qquad (592)$$

Von insgesamt N Molekeln hat also der Bruchteil

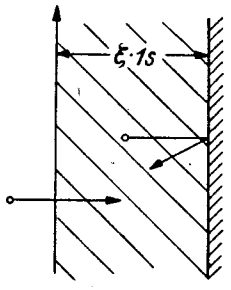
$$M(v)\,dv$$

eine zwischen v und v + dv liegende Geschwindigkeit.

3. Es interessiert für die gesuchte Anzahl nur die <u>zur Wand senkrechte Komponente</u> der Geschwindigkeit, die wir ξ nennen, wobei die Wandebene selber in der y-z-Ebene liegen mag. Wir fassen die Geschwindigkeitsgruppe zwischen ξ und $\xi + d\xi$ ins Auge. Mit Gl. (587) und (591) gilt:

$$\frac{dN}{N} = f(\xi)\, d\xi = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-(\beta\xi)^2}\, d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot v_m} e^{-(\xi/v_m)^2}\, d\xi$$

Innerhalb der Zeiteinheit 1s gelangen nur die Teilchen bis zur Wand, die sich vor der Wand in einem Abstand bis höchstens $\xi \cdot 1s$ befinden (Bild 253). Es kommt also nur ein Raum von der Größe $V = \xi \cdot 1m^2$ in Frage, wenn die Wand die Fläche $1m^2$ haben soll. In diesem Volumen befinden sich nun aber



$$dZ = \underbrace{n}_{\text{Dichte}} \cdot \underbrace{\xi\, 1m^3}_{\text{Volumen}} \cdot \underbrace{f(\xi)\, d\xi}_{\text{Wahrscheinlichkeit}} = \frac{n}{\sqrt{\pi}\, v_m} \xi\, e^{-(\xi/v_m)^2} d\xi$$

Zahl

Molekeln, deren Geschwindigkeit zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegt. Durch Integration ergibt sich der <u>Gesamtstrom:</u>

Bild 253
Zu Aufgabe 3

$$Z = \frac{n v_m}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\xi}{v_m} e^{-(\xi/v_m)^2} d\left(\frac{\xi}{v_m}\right) = \frac{n v_m}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-u} du \quad ,$$

wobei

$$u = (\xi/v_m)^2$$ gesetzt ist.

Da

$$\int_0^\infty e^{-u}\, du = 1 \quad ,$$

folgt

$$Z = \frac{n\, v_m}{2\sqrt{\pi}},$$

und wegen

$$v_m = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\bar{v} \qquad \text{(folgt aus Gl. 564)}$$

wird:

$$Z = \frac{n\,\bar{v}}{4} \tag{593}$$

(Die Lösung der Übungsaufgaben 4. bis 9. finden Sie in Lehrbrief 9.)

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Hauptteil C: Die physikalischen Grundlagen der Elektrotechnik 411

49 Einführung (Programm) 411

1. Kapitel: Aufbau der Atome und Molekeln 411

50 Die Bausteine der Atome 411
51 Der Atomkern 412

1. Der Kernaufbau 412
2. Das Bohrsche Modell für das Wasserstoffatom 414
3. Isotopie 416

52 Die Elektronenhülle 418

1. Optische Spektren 418
2. Linienspektrum und Termschema 419
3. Termschema des Quecksilbers 421
4. Unterscheidungsmerkmale zwischen Stoßanregung und Strahlungsabsorption 424
5. Rekombination (kontinuierliches Spektrum) 425
6. Photoionisation 426
7. Erzeugung von Röntgenstrahlen 426
8. Der Schalenaufbau der Elektronenhülle und das Periodensystem 427
9. Hüllenstruktur und chemische Bindung 428
10. Molekelbildung 429

53 Äquivalenz von Masse und Energie 430
54 Dualismus "Korpuskel-Welle" 432

2. Kapitel: Aufbau der Materie 433

55 Gase, kinetische Gastheorie 434

1. Einleitung 434
2. Gasdichte 434
3. Mittlere kinetische Energie 434
4. Gasdruck (Gay-Lussacsche Zustandsgleichung) 435

Seite

5. Geschwindigkeitsverteilung 438
6. Mittelwerte 439
7. Beziehungen zwischen Geschwindigkeitsverteilung und Gastemperatur 441
8. Das Modell harter, elastisch zusammenstoßender Kugeln 441
9. Mittlere freie Weglänge 442
10. Stoßzahl 446
11. Der Wirkungsquerschnitt 446
12. Die Sutherlandsche Theorie 448
13. Diffusion 449

56 Feste Körper 451

1. Kennzeichnung 451
2. Kristallgitter, Kristalltypen, Gitterkonstante 451
3. Elektronendichte und Gitterkonstante von Kupfer ... 452
4. Störung der Elektronenterme 453
5. Elektronengas und klassische Statistik 455
6. Die Fermi-Statistik 457
7. Diskussion der Fermi-Verteilung 459
8. Das Schottkysche Napfmodell 461

57 Flüssigkeiten 462

Übungsaufgaben (1. und 2. Kapitel) 463

Lösungen 464